



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA APLICADA
PROGRAMA DE DOCTORADO EN ELECTROQUÍMICA,
CIENCIA Y TECNOLOGÍA**



**“Desarrollo de una microcelda electroquímica de flujo para el estudio
de inhibidores de corrosión”**

TESIS POR COTUTELA CON LA

UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA

**CENTRO UNIVERSITARIO DE CIENCIAS EXACTAS E INGENIERÍAS
DOCTORADO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
DOCTORA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

PRESENTA

M.I. Claudia López Aguilar

BAJO LA DIRECCIÓN

Dr. Norberto Casillas Santana

Dra. Pilar Herrasti González



Madrid, España; Julio de 2017



AGRADECIMIENTOS

Esta tesis no podría haberse culminado sin el apoyo incondicional de mis padres y mis hermanos, que siempre han creído en mi capacidad y me han brindado su comprensión y cariño. Gracias por ser el impulso para alcanzar cada uno de mis ideales.

El desarrollo de este proyecto de tesis, no solo me brindó la posibilidad de adquirir y poner a prueba mis conocimientos y habilidades. También, me llevo a conocer excelentes investigadores y académicos. Por esta razón, agradezco a mis directores de tesis, la Dra. Pilar Herrasti y Dr. Norberto Casillas, quienes depositaron su confianza en mí, compartieron sus conocimientos, por brindarme su constante consejo, paciencia y por su disponibilidad para resolver cualquier duda, por mínima que fuera. Al mismo tiempo, agradezco a la Dra. Roxana Laríos, Dr. Maximiliano Bárcena, Dr. Emilio Cruz, Dra. Nieves Menéndez, Dr. Jorge Sánchez, Dra. Alexandra Muños, por sus atenciones brindadas, excelente trato, gracias a todos por brindarme sus conocimientos y valiosos comentarios que permitieron enriquecer este proyecto de tesis.

Asimismo, agradezco a los miembros del grupo de investigación del laboratorio de electroquímica y corrosión (LEC) y al grupo de investigación de síntesis y caracterización electroquímica y espectroscópica de materiales (Matelec), quienes me apoyaron y facilitaron las herramientas necesarias para lograr el desarrollo experimental del trabajo.

Agradezco al Consejo Nacional de ciencia y Tecnología (CONACYT), ya que sin su apoyo económico esta etapa importante de mi crecimiento profesional no se hubiera realizado.

También, agradezco a todos los miembros académicos del Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química del Centro Universitario de Ciencias exactas e Ingenierías (CUCEI), por los conocimientos transferidos, los cuales constituyen una parte de mi formación profesional.

Durante esta etapa, también tuve la fortuna de obtener grandes amigos a quienes agradezco enormemente por los buenos momentos compartidos y por hacer más llevaderos los momentos difíciles. Gracias a Selene y Marcos, por su ayuda y por compartir las largas jornadas de trabajo en el laboratorio. A Divino y Andrés, por hacer más divertidas las clases del Dr. Víctor. A María por tu confianza, amistad y por mostrarnos tu versión madrileña-mexicana. A Edith, Felipe y Genaro, quienes formaron parte de la invasión mexicana del laboratorio de la UAM y lo llenaron de momentos inolvidables. Especialmente, agradezco la ayuda, apoyo incondicional e impulso constante de Iván, gracias por creer en mí, por compartir la carga de momentos de frustración y por formar parte de mi vida.

ÍNDICE

	Pág.
Agradecimientos	
Lista de Figuras	11
Lista de Tablas	17
Glosario	20
Resumen	22
Abstract	24
Introducción	26
Justificación	29
Objetivos	31
• General	31
• Particulares	31
Hipótesis	33
Bibliografía	34
Capítulo 1. Antecedentes	37
1. Microcelda electroquímica	37
1.1 Características generales	38
1.1.1 Modo de operación	40
• Electrolito estancado o sin flujo	40
• Flujo de electrolito	42
1.1.2 Contacto de la punta de la microcelda con la muestra	43
• Gota libre	44
• Junta de silicón	45
1.1.3 Puntas microcapilares	48

1.1.3.1	Fabricación de las puntas microcapilares	49
•	Etapa 1: Preparación de la punta microcapilar	49
•	Etapa 2: Aplicación de la junta de silicón	50
1.2	Ventajas y desventajas del uso de la técnica de la microcelda	51
1.3	Trabajos previos	53

Bibliografía	62
---------------------	-----------

Capítulo 2. Corrosión, herramientas de estudio y prevención **69**

2.	Corrosión	69
2.1	Tipos de corrosión	70
•	Corrosión Uniforme	70
•	Corrosión Localizada	71
•	Corrosión por picadura	71
•	Corrosión por ranura o hendidura	72
•	Corrosión filiforme	73
2.2	Evaluación de la corrosión	73
•	Microscopia electroquímica de barrido (SECM)	74
•	Electrodo vibrante (SVET)	75
•	Técnicas de área pequeña	76
2.2.1	Polarización potenciodinámica	77
•	Extrapolación de Tafel	77
•	Rama anódica	78
•	Rama catódica	78
•	Resistencia a la polarización (R_p)	80
2.2.2	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)	82
•	Diagrama de Nyquist	83
•	Diagrama de Bode	84
2.2.3	Método gravimétrico	85

2.3 Prevención de la corrosión	85
2.3.1 Inhibidores de corrosión (IC)	85
2.3.1.1 Líquidos iónicos (LI's)	86
2.3.1.1.1 Características generales de los LI's	87
2.3.1.1.2 LI's como inhibidores de la corrosión	88
2.3.1.1.3 Isotermas de adsorción	90
• Isoterma de Langmuir	90
• Isoterma de Temkin	91
• Isoterma de Frumkin	91
• Isoterma de Freundlich	92
2.3.1.2 Recubrimientos a base de compuestos orgánicos	94
Bibliografía	97
Capítulo 3. Diseño y construcción de una microcelda electroquímica de flujo de electrolito	103
3. Diseño de la microcelda electroquímica de flujo	103
3.1 Construcción de la microcelda electroquímica de flujo	106
3.2 Arreglo para realizar mediciones usando la microcelda propuesta	108
3.2.1 Fabricación del contraelectrodo (CE)	110
3.2.2 Fabricación de las puntas de la microcelda	111
Bibliografía	115
Apéndice I. Planos de la microcelda electroquímica	117
Apéndice II. Conexión empleada para controlar el flujo de electrolito	121
Capítulo 4. Caracterización de la microcelda electroquímica de flujo	123
4.1 Preparación de medios	123

4.2 Materiales y condiciones experimentales	123
4.3 Resultados y discusión	124
4.3.1 Microcelda electroquímica con electrolito estancado	124
4.3.2 Determinación del área de trabajo	126
4.3.3 Flujo de electrolito	128
4.3.4 Efecto de la distancia del CE	130
4.3.5 Efecto de la posición del inyector de flujo	132
4.3.6 Efecto de la reducción del área de trabajo	135
4.3.7 Simulación del flujo de electrolito en la punta de la microcelda	138
4.3.8 Determinación del coeficiente de transferencia de masa	142
Bibliografía	150

Capítulo 5. Líquidos iónicos como inhibidores de corrosión **153**

5.1 Metodología experimental	154
5.1.1 Preparación de los testigos metálicos	156
5.1.2 Preparación de los medios	158
5.1.3 Condiciones para realizar las pruebas	159
5.2 Resultados y discusión	162
5.2.1 Macroescala	162
5.2.2 Microescala	185
Bibliografía	207

Apéndice III. Micrografías SEM de los electrodos de Fe en macroescala y microescala	213
--	-----

Apéndice IV. Determinación de las diferentes isothermas de adsorción	215
---	-----

Apéndice V. Espectros de EIS (Diagrama de Nyquist, módulo de Bode y Bode de fase) y tablas de valores de los elementos eléctricos (circuitos equivalentes) para Fe en macroescala y microescala	218
--	-----

Capítulo 6. Recubrimientos a base de eugenol como barreras anticorrosivas	229
6. Generación de plasma a baja presión	230
6.1 Recubrimientos a base de compuestos orgánicos	232
6.1.1 Fabricación de los recubrimientos a base de eugenol	232
6.1.1.1 Preparación de los sustratos de cobre	232
6.1.1.2 Condiciones de operación para el reactor de plasma	234
6.2 Preparación de sustratos con depósito directo de eugenol	236
6.3 Preparación de soluciones con adición de eugenol en el medio corrosivo	237
6.4. Análisis superficial de las películas de eugenol por XPS	237
6.5 Evaluación de la corrosión	238
• Condiciones de la polarización potenciodinámica	238
6.6 Resultados y discusión	238
6.6.1 XPS de los recubrimientos	239
6.6.1.1 Efecto de usar una superficie con y sin pulir en el recubrimiento	246
6.6.1.2 Efecto del pretratamiento	247
• Sustrato sin pulir con pretratamiento	247
• Sustratos pulidos con pretratamiento	249
6.6.1.3 Efecto del incremento de los depósitos de eugenol en la superficie	251
6.6.2 SEM de las láminas con recubrimiento a base de eugenol	253
6.6.3 Evaluación de la corrosión	256
6.6.3.1 Recubrimientos a base de eugenol	258
6.6.3.1.1 Recubrimientos pulidos	258
6.6.3.1.2 Recubrimientos sin pulir	261
6.6.3.2 Análisis superficial de los recubrimientos (mapeos)	264
6.6.4 Sustratos con depósito directo de eugenol	273
6.6.5 Adición de eugenol en el medio corrosivo	274
Bibliografía	277

Apéndice VI. Espectros de XPS de los diferentes recubrimientos a base de eugenol	280
Apéndice VII. Mapeos superficiales y su respectiva imagen realizada en MATLAB	285
Conclusiones	291

Lista de Figuras

Descripción	Pág.
Capítulo 1	37
Figura 1.1. Diagrama esquemático de una punta microcapilar de una microcelda electroquímica en contacto con una superficie, delimitando el microelectrodo de trabajo.	37
Figura 1.2. Configuración del cuerpo de la microcelda electroquímica.	40
Figura 1.3. Delimitación del área de trabajo en una microcelda en la modalidad de operación de electrolito estancado.	41
Figura 1.4. Desventajas de la modalidad con estanco de electrolito.	41
Figura 1.5. Microcapilar theta: a) Flujo de electrolito y b) sección transversal.	43
Figura 1.6. Tipo de contacto entre una microgota y la superficie del electrodo en una microcelda de gota libre.	44
Figura 1.7. Punta microcapilar con junta de silicón.	46
Figura 1.8. Falla en el sello con la junta de silicón (hendidura).	47
Figura 1.9. Modificación del área de trabajo por la junta de silicón.	47
Figura 1.10. Tipos de puntas de la microcelda.	48
Figura 1.11. Configuración de la microcelda electroquímica.	54
Figura 1.12. Configuraciones del cuerpo de la microcelda sin flujo de electrolito: a) Böhni <i>et al.</i> , b) Arjmand <i>et al.</i> , c) Mardare <i>et al.</i> y d) Sánchez <i>et al.</i>	56
Figura 1.13. Configuraciones de la microcelda con flujo de electrolito usando capilares theta: a) Lohrengel <i>et al. et al.</i> y b) Klemm <i>et al.</i>	57
Figura 1.14. Configuraciones de la microcelda con flujo de electrolito: a) Ott <i>et al.</i> y b) Kollender <i>et al.</i>	58
Capítulo 2	69

Figura 2.1. Corrosión por picadura en una pieza de acero.	71
Figura 2.2 Celda de vidrio de tres electrodos (dimensiones estándar).	74
Figura 2.3 Configuración empleada para el SECM.	75
Figura 2.4. Esquemmatización para la técnica de SVET.	75
Figura 2.5. Configuración de una microcelda electroquímica.	76
Figura 2.6. Curva de polarización potenciodinámica y el trazo de las rectas de Tafel para la oxidación de un metal (M) en medio ácido.	79
Figura 2.7. Esquemmatización para determinar la R_p .	81
Figura 2.8. a) Diagrama de Nyquist y b) el circuito equivalente de Randles.	84
Figura 2.9. a) Diagrama de Bode y b) el diagrama de fase para el circuito de Randles.	84
Figura 2.10. Interacción de un líquido iónico (Imidazolina) con la superficie metálica.	87

Capítulo 3 103

Figura 3.1. Diseño propuesto para la microcelda electroquímica de flujo de electrolito.	105
Figura 3.2. Configuración del cuerpo de la microcelda: a) Vista superior y b) Vista lateral.	107
Figura 3.3. Arreglo para llevar a cabo la técnica de la microcelda.	109
Figura 3.4. Diagrama del CE de Pt.	111
Figura 3.5. Fabricación de las puntas de la microcelda.	112
Figura 3.6. Tipos de puntas de micropipeta con diámetro de: a) 500, b) 300 y c) 200 μm	113
Figura 3.7. Puntita de micropipeta con sección añadida de 300 μm	114

Capítulo 4 123

Figura 4.1. Voltamperogramas cíclicos de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ y $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 10 mM en KNO_3 1 M, a una velocidad de barrido (ν) entre 5 a 100 mV/s. Inserto: Valores de I_{pa} e I_{pc} contra $\nu^{0.5}$ obtenidos de los voltamperogramas.	125
--	-----

Figura 4.2. Área de trabajo obtenida con la punta de micropipeta.	127
Figura 4.3. Micrografía SEM del área delimitada por la punta de micropipeta.	127
Figura 4.4. Voltamperogramas realizados con un flujo de 3.5 mL/min y diferentes velocidades de barrido, H_{inyector} de 3 mm.	129
Figura 4.5. Voltamperogramas cíclicos: a) Estanco y b) flujo de 3.5 mL/min de electrolito.	130
Figura 4.6. Distancias del CE evaluadas.	131
Figura 4.7. Voltamperogramas cíclicos del efecto de la ubicación del CE en el interior de la punta de 500 μm , realizados a 100 mV/s y un flujo de 3.5 mL/min.	132
Figura 4.8. Separaciones del inyector de flujo respecto a la superficie de estudio evaluadas.	133
Figura 4.9. Efecto de la modificación de la altura del inyector de flujo ($H_{\text{inyector}}=1, 3$ y 6 mm) con un flujo de 3.5 mL/min y una velocidad de barrido de 100 mV/s.	134
Figura 4.10. Voltamperogramas realizados con diferentes diámetros de puntas usando electrolito estancado.	136
Figura 4.11. Voltamperogramas cíclicos usando puntas de: a) 500 μm y b) 200 μm , a una v de 100 mV/s, con flujos de 2.1 y 3.5 mL/min.	137
Figura 4.12. Voltamperogramas cíclicos usando una punta de 300 μm (inserto), a una v de 100 mV/s, con flujos de 1.6 a 6.8 mL/min.	138
Figura 4.13. Esquema no a escala de la configuración usada para la simulación.	139
Figura 4.14. Perfiles de velocidad resultantes de la simulación donde: a) 1 mm y b) 6mm.	141
Figura 4.15. Determinación del coeficiente α para $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.	145
Figura 4.16. Datos experimentales y ajustados con la correlación usando los parámetros calculados con la ecuación 4.13.	146
Figura 4.17. Configuración de los sistemas: a) MJE y b) microcelda electroquímica.	147

Capítulo 5

153

Figura 5.1. Esquema de la fabricación de los WE: a) Cara de exposición y b) Cara aislada.	157
Figura 5.2. Lámina de acero en el protamuestras.	158
Figura 5.3. Esquematzación de la ruta empleada para los mapeos superficiales.	161
Figura 5.4. Micrografía para Fe con HCl 0.1M: a) 2500 x y b) 50000 x.	167
Figura 5.5. Micrografía para Fe con la adición de 100 ppm de $C_{12}mimCl^-$ al medio de HCl 0.1 M: a) 2500 x y b) 50000 x.	168
Figura 5.6. Curvas de polarización para Fe en medios de HCl 0.1 M, con y sin inhibidor (100 ppm).	168
Figura 5.7. Eficiencia de inhibición obtenida con diferentes concentraciones de $C_{12}mimCl^-$ en el medio de HCl 0.1 M.	172
Figura 5.8. Ajuste de los datos experimentales al variar la concentración de inhibidor en el medio de HCl 0.1M empleando la isoterma de Frumkin.	174
Figura 5.9. Mecanismo de inhibición.	177
Figura 5.10. Distribuciones de potencial en la interfase metal/solución y su representación en un circuito equivalente.	178
Figura 5.11. Diagramas de Nyquist para Fe en HCl 0.1 M (Macroescala).	181
Figura 5.12. Diagramas de Nyquist para Fe con 100 ppm de $C_{12}mimCl^-$ en HCl 0.1 M (Macroescala).	182
Figura 5.13. Efecto del flujo de electrolito para Fe en HCl 0.1 M.	186
Figura 5.14. Efecto del flujo de electrolito para Fe en medios con 100 ppm de $C_{12}mimCl^-$ en HCl 0.1 M.	187
Figura 5.15. Influencia del flujo de electrolito en la velocidad de corrosión en medios con y sin inhibidor para Fe.	189
Figura 5.16. Imágenes de los mapeos realizados para Fe: a) HCl 0.1M y b) con inhibidor ($C_{12}mimCl^-$).	191
Figura 5.17. Diagrama de cajas de los datos de V_{corr} para Fe.	192
Figura 5.18. Micrografías de una superficie de Fe con HCl 0.1M: a) área de exposición metálica (aumento de 250 x) y b) aumento de 1000 x, sobre el borde del WE.	194

Figura 5.19. Micrografías de una superficie de Fe con 100 ppm de $C_{12}mimCl^-$ en HCl 0.1 M: a) área de exposición metálica (aumento de 250 x) y b) aumento de 1000 x, sobre el borde del WE.	195
Figura 5.20. Diagramas de Nyquist para Fe en HCl 0.1 M (prueba a microescala y con electrolito estancado).	196
Figura 5.21. Diagramas de Nyquist para Fe con 100 ppm $C_{12}mimCl^-$ en HCl 0.1 M (prueba a microescala y con electrolito estancado).	198
Figura 5.22. Campos de difusión en: a) Macroescala y b) Microescala.	201
Figura 5.23. Diagramas de Nyquist para Fe en HCl 0.1M (microescala y con flujo de electrolito de 3.5 mL/min).	202
Figura 5.24. Diagramas de Nyquist para Fe en presencia de 100 ppm $C_{12}mimCl^-$ (microescala y con flujo de electrolito de 3.5 mL/min).	203

Capítulo 6 229

Figura 6.1. Configuración típica de reactores de plasma de platos paralelos con descargas de radiofrecuencia acoplado capacitivamente.	231
Figura 6.2. Estructura molecular del eugenol.	232
Figura 6.3. Diagrama para la fabricación de los recubrimientos a base de eugenol.	235
Figura 6.4. Espectro a baja resolución para Cu con y sin recubrimientos, con y sin pretratamiento y diferente número de depósitos de eugenol.	240
Figura 6.5. Espectro del blanco donde: a) Cu 2p 3/2, b) O 1s y c) C 1s.	243
Figura 6.6. Espectro de la muestra de Cu sin pulir 1T: a) Cu 2p 3/2, b) O 1s y c) C 1s.	244
Figura 6.7. Espectro de la muestra de Cu sin pulir P 1T: a) Cu 2p 3/2, b) O 1s y c) C 1s.	245
Figura 6.8. Cuantificación de cobre total en el espectro de Cu 2p 3/2 total para las muestras: blanco, con y sin pulir 1T.	246
Figura 6.9. Cuantificación de cobre total en el espectro de Cu 2p 3/2 de un recubrimiento sin pulir con pretratamiento.	247

Figura 6.10. Cuantificación por componente de los espectros: a) O 1s y b) C 1s de los recubrimientos con y sin pretratamiento, sobre una superficie sin pulir y 1T.	248
Figura 6.11. Cuantificación de cobre total en sustratos pulidos con y sin pretratamiento, sobre una superficie pulida y 1T.	250
Figura 6.12. Cuantificación de los componentes en el espectro C 1s de los recubrimientos pulidos con y sin pretratamiento.	251
Figura 6.13. Cuantificación de Cu total en el espectro de Cu 2p 3/2 de los recubrimientos realizados con 1 y 3 depósitos con eugenol.	252
Figura 6.14. Micrografías para las láminas de Cu: a) sin recubrimiento, b) pulida P 1T, c) pulida P 2T y d) pulida P 3T.	254
Figura 6.15. Micrografía de una lámina de Cu pulida, pretratada y con 3 depósitos de eugenol.	255
Figura 6.16. Micrografía para la lámina de Cu sin pulir y con 1 tratamiento con eugenol con un aumento de: a) 200 x y b) 2.01 kx.	256
Figura 6.17. Curvas de polarización con y sin eugenol, a un flujo de 3.5 mL/min.	257
Figura 6.18. a) Esquema de la ruta seguida para las pruebas de polarización potenciodinámica y b) los diferentes sustratos pulidos que fueron evaluados.	259
Figura 6.19. Sustratos de cobre sin devastado con y sin pretratamiento y diferente número de depósitos de eugenol.	262
Figura 6.20. Esquemmatización para la realización de los mapeos.	264
Figura 6.21. a) Lámina de Cu pulida con P 2T y b) mapeo del recubrimiento.	265
Figura 6.22. a) Lámina de Cu pulida con 2T y b) mapeo del recubrimiento.	266
Figura 6.23. Diagrama de cajas para los recubrimientos sin devastado manual	268
Figura 6.24. a) Lámina de Cu sin pulir P 1T y b) mapeo del recubrimiento.	269
Figura 6.25. a) Lámina de Cu sin pulir 1T y b) mapeo del recubrimiento	271
Figura 6.26. Histograma de las muestras sin pulir para láminas: a) pretratadas y b) sólo el tratamiento con plasma.	272
Figura 6.27. Mapeos sobre una lámina de Cu pulida en presencia de: a) HCl 0.1M y b) 100 ppm de eugenol en el medio de HCl 0.1M.	275

Lista de Tablas

Descripción	Pág.
Capítulo 1	37
Tabla 1.1. Configuraciones reportadas en la literatura de la microcelda electroquímica.	59
Capítulo 2	69
Tabla 2.1. Características de los tipos de adsorción.	94
Capítulo 4	123
Tabla 4.1. Parámetros usados para la correlación empleando el sistema ferrocianuro/ferricianuro de potasio (10 mM) y KNO ₃ 1 M.	144
Tabla 4.2. Resumen de los coeficientes de la correlación empírica.	146
Capítulo 5	153
Tabla 5.1. Líquidos iónicos evaluados como inhibidores de corrosión.	154
Tabla 5.2. Condiciones para remover la capa de óxido de la superficie de los testigos de Fe.	159
Tabla 5.3. Parámetros resultantes de las mediciones de pérdida de peso para los testigos de Fe con y sin inhibidor.	164
Tabla 5.4. Pérdida de peso para Fe en los medios de HCl 0.1M con y sin inhibidor por un período de 7 días.	166
Tabla 5.5. Resultados obtenidos de las curvas de polarización para Fe en medios con HCl 0.1 M y 100 ppm de inhibidor.	169
Tabla 5.6. Resultados obtenidos de las curvas de polarización para Fe en medios con HCl 0.1 M y diferente concentración de C ₁₂ mimCl ⁺ .	172
Tabla 5.7. Parámetros de las isothermas de adsorción para Fe en medios con y sin inhibidor (C ₁₂ mimCl ⁺) a diferentes concentraciones.	173

Tabla 5.8. Determinación de K_{ads} y ΔG_{ads}^0 , a partir de los ajustes de las isothermas de adsorción.	174
Tabla 5.9. Elementos que componen a los circuitos equivalentes.	179
Tabla 5.10. Circuitos equivalentes empleados para el ajuste de las pruebas en macroescala para Fe en medios con y sin inhibidor.	180
Tabla 5.11. Valores promedio de los diferentes elementos eléctricos que componen los circuitos equivalentes para las pruebas de Fe realizadas en macroescala.	184
Tabla 5.12. Parámetros electroquímicos para Fe con HCl 0.1 M a diferentes flujos.	187
Tabla 5.13. Parámetros electroquímicos para Fe con 100 ppm de $C_{12}mimCl$ en HCl 0.1 M a diferentes flujos.	188
Tabla 5.14. Parámetros electroquímicos para Fe con y sin inhibidor (mapeo).	192
Tabla 5.15. Circuitos equivalentes usados para las pruebas realizadas con electrolito estancado para Fe en medio ácido con y sin inhibidor.	197
Tabla 5.16. Valores promedio de los diferentes elementos eléctricos que componen los circuitos equivalentes para las pruebas de Fe realizadas con la microcelda electroquímica con electrolito estancado.	200
Tabla 5.17. Circuitos equivalentes empleados para las pruebas con flujo de electrolito	202
Tabla 5.18. Valores promedio de los diferentes elementos eléctricos que componen los circuitos equivalentes para las pruebas de Fe realizadas con la microcelda electroquímica con un flujo de electrolito de 3.5 mL/min	204
Tabla 5.19. Espesores de las capas formadas por las moléculas de $C_{12}mimCl$ adsorbidas	205

Capítulo 6 229

Tabla 6.1. Energía de enlace de los diferentes componentes.	241
Tabla 6.2. Claves asignadas a los diferentes recubrimientos a base de eugenol fabricados y sometidos a la cuantificación por XPS	242
Tabla 6.3. Parámetros de las láminas de Cu pulidas con recubrimiento a base de eugenol.	260

Tabla 6.4. Parámetros de las láminas de Cu sin pulir con recubrimiento a base de eugenol	263
---	-----

Tabla 6.5. Parámetros de los mapeos realizados sobre los recubrimientos sin pulir	267
--	-----

Tabla 6.6. Parámetros obtenidos de una lámina de Cu con y sin devastado, con y sin gota directa de eugenol.	274
--	-----

Tabla 6.7. Parámetros obtenidos de los mapeos con eugenol en el medio de HCl 0.1 M	276
---	-----

Conclusiones	291
---------------------	------------

Tabla C.1. Summary of efficiencies calculated through EIS tests	294
--	-----

GLOSARIO

SÍMBOLO	SIGNIFICADO
WE	Electrodo de trabajo
RE	Electrodo de referencia
CE	Contraelectrodo
Ø	Diámetro
µm	Micrómetros
mm ²	Milímetros cuadrados
cm ²	Centímetros cuadrados
mL	Mililitros
min	Minutos
s	Segundos
Cu	Cobre
Fe	Hierro
Ag	Plata
V_{corr}	Velocidad de corrosión (mm/año)
I_{corr}	Corriente de corrosión (µA)
i_{corr}	Densidad de corriente de corrosión (µA/cm ²)
j_i	Densidad de corriente (µA/cm ²)
E_{corr}	Potencial de corrosión (V)
β_c	Pendiente de Tafel catódica
β_a	Pendiente de Tafel anódica
EI%	Eficiencia de inhibición
$H_{inyector}$	Separación entre el inyector de electrolito y la superficie del WE
$A_{inyector}$	Área del inyector (m ²)
$d_{inyector}$	Diámetro del inyector (m)
v_f	Velocidad de flujo (m/s)
Q	Flujo de electrolito (m ³ /s)
ν	Viscosidad cinemática del agua a 25 °C
D_A	Coeficiente de difusión (m ² /s)

F	Constante de Faraday (96500 Coulomb)
C^*	Concentración de las especies electroactivas en el seno de la disolución (mol/m ³)
A	Área del electrodo de trabajo (m ²)
Re	Número de Reynolds
Sh	Número de Sherwood
Sc	Número de Schmidt
ppm	Partes por millón
M	Molar; moles/litro
mM	Milimolar
g	Gramos
IC	Inhibidor de corrosión
LI's	Líquidos iónicos
XPS	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X
K ₃ Fe(CH) ₆	Ferricianuro de potasio
K ₄ Fe(CN) ₆	Ferrocianuro de potasio
KNO ₃	Nitrato de potasio
HCl	Ácido clorhídrico
AgCl	Cloruro de plata
KCl	Cloruro de potasio
F	Faradios (C ² /N·m)
i.e.	<i>Id est</i> , que significa “es decir”
e.g.	<i>Exempli gratia</i> , que significa “por ejemplo”
vs.	<i>Versus</i> , que significa hacia/contra
mm Hg	Milímetros de mercurio
A	Amperios
C	Coulomb

RESUMEN

En esta tesis se presenta el diseño, construcción y caracterización de una nueva microcelda electroquímica que puede operar en condiciones de electrolito estancado y en flujo. El diseño resuelve algunas limitaciones que aparecen en arreglos experimentales previos reportados en la literatura y busca optimizar el uso de la microcelda en estudios de corrosión a una escala de tamaños micrométrico. El diseño está basado en la implementación de una punta de micropipeta de plástico con un inyector interno. La caracterización de la microcelda se hizo empleando el par iónico reversible $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ en una disolución 1 M de nitrato de potasio (KNO_3) como electrolito soporte. La caracterización incluye un estudio voltamperométrico en condiciones de electrolito estancado y en flujo. Las variables estudiadas fueron: la velocidad de barrido del potencial, distancia entre el inyector de flujo y la superficie del electrodo de trabajo (WE), posición del contraelectrodo (CE) respecto a la superficie metálica y la reducción de área del electrodo de trabajo (500 a 200 μm). El análisis teórico de las condiciones de flujo en la punta de micropipeta se hizo con base a un modelado por elemento finito empleando el software comercial COMSOL versión 5.2.

La microcelda construida fue utilizada en la caracterización de tres sistemas diferentes que corresponden: a) la evaluación de coeficientes de transferencia de masa en condiciones de flujo del par iónico $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$, b) la valoración del desempeño de inhibidores de corrosión (IC) a base de líquidos iónicos derivados de imidazolio con diferente longitud de cadena alquílica (cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio, bromuro de 1-butil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-hexil-3-metilimidazolio y cloruro de 1-dodecil-3-metilimidazolio) y c) el estudio de recubrimientos a base de eugenol, sobre superficies de cobre, preparados mediante la combinación de las técnicas: de recubrimiento centrífugo y anclaje asistido por plasma de argón.

Los resultados obtenidos permiten comprobar que la técnica de la microcelda es una herramienta valiosa en la caracterización de sistemas operando en estado de electrolito estancado o en flujo. Pero además permitió obtener los coeficientes de transferencia de masa del par iónico ferricianuro/ferrocianuro y una correlación empírica para evaluarlos de acuerdo a las condiciones de flujo imperantes, lo que amplía sus aplicaciones en el ámbito electroanalítico y de caracterización de sistemas de corrosión en condiciones de electrolito estancado y en flujo.

También fue evaluada la capacidad inhibitoria de diferentes líquidos iónicos empleando la microcelda construida. Se demostró que los líquidos iónicos con una cadena alquílica más larga unida al grupo imidazolio, poseen una mayor eficiencia de inhibición (hasta **96%**). Estudios adicionales de adsorción practicados sobre estos sistemas, indican que se ajustan a isothermas de adsorción de Frumkin y son fisisorbidos sobre la superficie del acero con una energía de adsorción de **-39.57** KJ/mol.

Por otra parte, la investigación de superficies de cobre recubiertas de eugenol demostraron una baja eficiencia de inhibición debido a una falta de uniformidad en los recubrimientos asociada con la técnica de deposición y los efectos de la tensión superficial en la superficie. Se encontró que la presencia de óxidos superficiales sobre la superficie del cobre contribuye significativamente a mejorar el anclaje del eugenol por el método de plasma frío de radiofrecuencia. Una caracterización por XPS y SEM de las superficies de cobre recubiertas de eugenol, demostraron la existencia de diferentes óxidos y su efecto en la formación de recubrimientos más protectores sobre la superficie del cobre. La evaluación de la distribución de la velocidad de corrosión de las superficies de cobre recubiertas de eugenol a diferentes condiciones de procesamiento se hizo por medio de una matriz de muestreo empleando la técnica de la microcelda demostrando las heterogeneidades de los recubrimientos y el efecto de las variables de preparación de la superficie y tratamientos adicionales.

ABSTRACT

In this thesis we present the design, construction and characterization of a new electrochemical microcell that operates in stagnant and flowing electrolyte conditions. The design solves some limitations that appear in previous experimental arrangements reported in the literature and seeks to optimize the use of the microcell in corrosion studies on micrometric scale sizes. The design is based on the implementation of a plastic micropipette tip with an internal injector. The characterization of the microcell is done by using the reversible ionic pair $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ in potassium nitrate (1 M KNO_3) as supporting electrolyte. The characterization includes cyclic voltammetric in stagnant and flow electrolyte conditions. The variables investigated include the potential sweep rate, distance between the flow injector and the working electrode surface (WE), counter electrode position (CE) with respect to the metal surface and the reduction of working electrode area (500 to 200 μm). A theoretical analysis of the internal flow conditions inside the micropipette based on finite element modeling using the COMSOL commercial software 5.2 is presented.

The constructed microcell was applied in the characterization of three different systems: a) in the evaluation of mass transfer coefficients under flow conditions of the ion pair $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, b) testing the performance of corrosion inhibitors (IC) based on imidazolium-derived ionic liquids with different alkyl chain lengths (1-ethyl-3-methylimidazolium chloride, 1-butyl-3-methylimidazolium bromide, 1-hexyl-3-methylimidazolium chloride and 1-dodecyl-3-methylimidazolium chloride); and c) the study of eugenol-based coatings on copper surfaces prepared by combining both techniques centrifugal coating and argon plasma assisted anchoring.

The obtained results allow verifying that the microcell technique is a valuable tool in the characterization of systems operating in stagnant and flow electrolyte state. In

addition, it allowed us to obtain the mass transfer coefficients of the ferricyanide/ferrocyanide ion pair and an empirical correlation to evaluate them according to the prevailing flow conditions, which extends its electroanalytical expansions and characterization of corrosion systems under stagnant and flow electrolyte conditions.

The inhibitory capacity of different ionic liquids was also evaluated using the constructed microcell. It was shown that ionic liquids with a larger alkyl chain attached to the imidazolium group have higher inhibition efficiency (up to **96%**). Further adsorption studies on these systems indicate that they fit to Frumkin adsorption isotherms and are physisorbed on the surface of the steel with adsorption energy of **-39.57** KJ/mol.

On the other hand, the investigation of eugenol-coated copper surfaces demonstrated low inhibition efficiencies due to a lack of uniformity of the coatings related to the deposition technique and surface tension effects on the deposit. It was found that the presence of surface oxides on the copper contributes significantly to the better anchoring eugenol by the cold radio frequency plasma method. A characterization by XPS and SEM of eugenol-coated copper surfaces demonstrated the existence of different oxides and their effect on the formation of more protective coatings on the copper surface. The evaluation of the distribution of the corrosion rate of eugenol coated copper surfaces to different processing conditions was performed by means of a sample matrix grid using the microcell technique, demonstrating the heterogeneities of the coatings and the effect of the surface preparation variables and additional treatments.

INTRODUCCIÓN

Durante décadas los metales y sus aleaciones han sido empleados en la industria por sus excelentes propiedades mecánicas, elevada transferencia de calor y conducción de la electricidad. Sin embargo, casi todos los metales y aleaciones sufren daños ocasionados por la corrosión, derivado de su exposición al medio ambiente, lo cual reduce su tiempo de vida útil¹ generando uno de los costos más importantes dentro de la industria^{2,3}. Un estudio realizado por NACE (Asociación nacional de Ingenieros de Corrosión) estimó que en el 2016, el costo fue de aproximadamente 3% PIB (1.1 trillones de dólares) en Estados Unidos.

El proceso de corrosión genera la disolución del metal debido a las reacciones electroquímicas que se llevan a cabo entre la superficie del metal y el medio corrosivo¹, es por esta razón, que para mitigar los daños ocasionados en las superficies metálicas se cuentan con diversas técnicas de protección como: a) La aplicación de Inhibidores de corrosión (IC), sustancias que pueden ser agregadas en pequeñas concentraciones en el medio protegiendo y/o previniendo el ataque del medio corrosivo¹, en esta categoría se tiene los recubrimientos orgánicos o inorgánicos⁴⁻⁶, que actúan como barreras protectoras anticorrosivas, b) Protección catódica, donde un metal es forzado a actuar como cátodo, al acoplarlo o recubrirlo con un material menos noble, convirtiéndolo en un ánodo de sacrificio, entre otros¹.

Actualmente, existe una tendencia por emplear IC que sean capaces de brindar una elevada resistencia a la corrosión, que no sean tóxicos y al mismo tiempo sean biodegradables. Es por esto que los líquidos iónicos (LI's) han tenido una excelente aceptación debido a sus propiedades físicas y químicas, aunado a su baja toxicidad⁷. Los recubrimientos anticorrosivos a base de compuestos orgánicos dificultan el contacto físico de iones como: hidroxilo (OH^-), cloruros (Cl^-), entre otros;

con la interfase metal-solución, debido a que su estructura contiene generalmente anillos aromáticos, que pueden bloquear los sitios activos en la superficie del metal⁵.

Para cuantificar la corrosión existen diversos métodos y técnicas electroquímicas, tales como: el método gravimétrico o pérdida de peso, polarización potenciodinámica y espectroscopia de impedancia electroquímica¹. Aunque las técnicas electroquímicas proporcionan información valiosa acerca de los procesos de corrosión, emplean grandes áreas de exposición metálica, donde no es posible discernir las diferentes contribuciones locales (e.g., corrosión por picadura), haciendo necesario el desarrollo de métodos que permitan estudiar los diferentes procesos locales. Entre estos métodos se encuentran: las técnicas de barrido, que nos proporcionan información acerca de la topología y heterogeneidad de la muestra. Algunos ejemplos de este tipo de técnica son: el microscopio electroquímico de barrido (SECM)⁸ y el electrodo vibrante (SVET)⁹.

En los últimos años se ha venido desarrollando la llamada técnica de la microcelda electroquímica, la cual es empleada principalmente para estudios relacionados con la corrosión por picadura, debido a que se usan capilares (10 a 1000 μm de diámetros) para realizar la delimitación del área de trabajo de una superficie de dimensiones estándar, formando lo que se conoce como microelectrodo de trabajo.

En la presente tesis se desarrolló una nueva configuración para una microcelda electroquímica que opera en flujo de electrolito. Se evaluaron diferentes efectos en la respuesta voltamperométrica obtenida por la modificación de variables tales como: separación del inyector, del contraelectrodo (CE) y del electrodo de referencia (RE), así como la reducción de las puntas de la microcelda, empleando el sistema ferrocianuro/ferricianuro. La caracterización del arreglo propuesto permitió determinar las condiciones óptimas para la evaluación de distintos métodos

(líquidos iónicos derivados de imidazolio y recubrimientos a base de eugenol) para contrarrestar los daños ocasionados por la corrosión.

JUSTIFICACIÓN

Aunque la técnica de la microcelda se encuentra implementada en el Laboratorio de Electroquímica y Corrosión (LEC) de la Universidad de Guadalajara para realizar estudios electroquímicos locales de superficies metálicas, se detectaron ciertos inconvenientes relacionados con el pequeño volumen de electrolito estancado en el interior de la punta microcapilar con la que se delimita el área de trabajo (WE). Estudios previos, han demostrado que el régimen de trabajo de electrolito estancado, favorece la acumulación de productos de corrosión, precipitados y la formación de burbujas de oxígeno e hidrógeno, resultantes de las reacciones de óxido-reducción (redox) que se llevan a cabo en el interior de la punta, que tienden a obstruir la punta microcapilar, alterando el sistema de estudio y por lo tanto la medición. Para evitar los inconvenientes de este régimen de trabajo se planteó el desarrollar una nueva configuración para una microcelda con flujo de electrolito.

Las técnicas electroquímicas a dimensiones convencionales permiten evaluar los procesos de corrosión mediante el uso de grandes áreas de exposición metálica (mm^2 a cm^2). Sin embargo, no es posible dilucidar entre los procesos electroquímicos locales (como la corrosión por picadura), generando la necesidad de desarrollar nuevas técnicas que ayuden a entender los diferentes procesos locales que tiene lugar debido a la heterogeneidad de la superficie. La microcelda brinda la posibilidad de estudiar los procesos electroquímicos a una microescala, permitiendo la detección de defectos en la superficie como: inclusiones y fallas en recubrimientos (zonas sin capa protectora), factores que son muy importantes para incrementar la durabilidad del material. Por esta razón, fue propuesta para estimar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos a base de eugenol sobre láminas de cobre. El recubrimiento se realizó con el fin de mejorar algunas propiedades de los sustratos de cobre que permitan incrementar su durabilidad.

Debido a que solo se cuentan con estudios a dimensiones estándar del desempeño de diferentes líquidos iónicos, la microcelda permitió además reunir información local sobre la eficiencia de inhibición brindada por cuatro líquidos iónicos derivados de imidazolio.

OBJETIVOS

a) General

Diseñar, construir y caracterizar una microcelda electroquímica adaptada a flujo de electrolito que permita estudiar el efecto de líquidos iónicos y recubrimientos a base de eugenol como inhibidores de corrosión y barreras anticorrosivas, respectivamente.

b) Particulares

- Diseñar y construir la microcelda electroquímica de tres electrodos adaptada a flujo, haciendo uso de materiales de bajo costo.
- Caracterización del arreglo propuesto mediante el sistema ferrocianuro/ferricianuro de potasio, a diferentes condiciones:
 - Electrolito estancado.
 - Flujo de electrolito (1.6 a 4.8 mL/min)
 - Separación del inyector respecto de la superficie del WE.
 - Distancia del CE respecto a la superficie del WE.
 - Reducción del área de trabajo (500, 300 y 200 μm).
- Determinación de la eficiencia de inhibición mediante pruebas de pérdida de peso para testigos de acero (4 cm^2), empleando medios de HCl 0.1 M con 100 ppm de los líquidos iónicos derivados de imidazolio con diferente longitud de cadena alquílica en el catión.

- Evaluación de la eficiencia de inhibición de corrosión de los líquidos iónicos derivados de imidazolio empleados para proteger superficies de acero en presencia de HCl 0.1 M, mediante pruebas de polarización potenciodinámica y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), haciendo uso de dos sistemas electroquímicos: Macroescala (celda de tres electrodos, usando un WE de 1 cm²) y microescala (microcelda electroquímica, usando una punta de micropipeta de 500 µm).
- Determinación de un modelo de isoterma de adsorción (Langmuir, Temkin, Freundlich y Frumkin), del líquido iónico que presente la mayor eficiencia de inhibición, a partir de pruebas de polarización potenciodinámica a dimensiones estándar, usando diferentes concentraciones del líquido iónico en el medio ácido (HCl 0.1 M).
- Fabricación de recubrimientos a base de eugenol en sustratos de cobre, mediante la combinación de la técnica de anclaje asistido por plasma y del método de recubrimiento centrífugo.
 - Análisis superficial mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS) para determinar la presencia de eugenol en el recubrimiento y la composición de la superficie.
 - Evaluación de la eficiencia de inhibición brindada por los recubrimientos usando HCl 0.1 M como medio corrosivo, mediante pruebas de polarización.
 - Evaluación del recubrimiento mediante mapeos superficiales, para determinar la homogeneidad de la película anclada con el plasma.

HIPÓTESIS

- La microcelda electroquímica propuesta en la presente tesis podrá ser usada para realizar estudios electroquímicos en forma local de superficies metálicas en condiciones de electrolito estancado y en flujo.
- Los líquidos iónicos con cadenas alquílicas más grandes presentan una mejora en la resistencia a la corrosión de superficies metálicas de acero en presencia de medio ácido (HCl 0.1 M).
- Los recubrimientos a base de eugenol pueden ser usados como barreras anticorrosivas naturales, debido a que la técnica de anclaje asistido por plasma permite obtener recubrimientos homogéneos en la superficie de los sustratos de cobre.
- El pretratamiento de los sustratos proporciona una mejora en la eficiencia de inhibición de corrosión, en comparación con los recubrimientos realizados con sólo el tratamiento con el plasma de argón.

BIBLIOGRAFÍA

1. Jones, D. A. *Principles and Prevention of Corrosion*. (Prentice Hall Upper Saddle River, NJ, 1996).
2. Koch, G. H., Brongers, M.P.H., Thompson, N. G., Virmani, Y. P., Payer, J. H. Corrosion cost and preventive strategies in the United State. *Transportation Research Board* (2002). Available at: <https://trid.trb.org/view.aspx?id=707382>.
3. Kermani, M. B., Harr, D. The impact of corrosion on oil and gas industry. *Giorn. di Stud. IGF* **7**–23 (1996).
4. Abdallah, M., Zaaferany, I. A., Abd El Wanees, S. & Assi, R. Corrosion behavior of nickel electrode in NaOH solution and its inhibition by some natural oils. *Int. J. Electrochem. Sci.* **9**, 1071–1086 (2014).
5. El Ouariachi, E., Bouyanzer, A., Salghi, R., Hammouti, B., Desjobert, J. M., Costa, J., Paolini, J., Majidi, L. Inhibition of corrosion of mild steel in 1 M HCl by the essential oil or solvent extracts of *Ptychotis verticillata*. *Res. Chem. Intermed.* **41**, 935–946 (2015).
6. Ibrahim, T., Alayan, H. & Al Mowaqet, Y. The effect of Thyme leaves extract on corrosion of mild steel in HCl. *Prog. Org. Coatings* **75**, 456–462 (2012).
7. Caporali, Stefano, Fossati, Alessio, Lavacchi, Alessandro, Perissi, Ilaria, Tolstogousov, Alexander, Bardi, U. Aluminium electroplated from ionic liquids as protective coating against steel corrosion. *Corros. Sci.* **50**, 534–539 (2008).
8. Zoski, C. G. Review—Advances in Scanning Electrochemical Microscopy (SECM). *J. Electrochem. Soc.* **163**, 3088–3100 (2016).
9. Krawiec, H., Vignal, V. & Oltra, R. Use of the electrochemical microcell

technique and the SVET for monitoring pitting corrosion at MnS inclusions. *Electrochem. commun.* **6**, 655–660 (2004).

CAPÍTULO 1

Antecedentes

1. Microcelda electroquímica

La técnica de la microcelda electroquímica fue desarrollada en los años 90 simultáneamente por los investigadores Böhni *et al.*^{1,2} y Lohrengel *et al.*³⁻⁹ y es una técnica aceptada por la comunidad científica para la caracterización de superficies a escala micrométrica (μm)^{8,10-12}.

Esta técnica consiste en delimitar un área micrométrica sobre una superficie de prueba mediante el uso de una punta microcapilar, convirtiéndolo en un microelectrodo de trabajo, tal como se ilustra en la Figura 1.1. Comúnmente, la punta se fabrica a partir de un capilar de vidrio por medio de estiramiento. El tamaño de la punta microcapilar es en el orden de 10-1000 μm y queda definida por la zona humedecida de la muestra con el electrolito¹³.

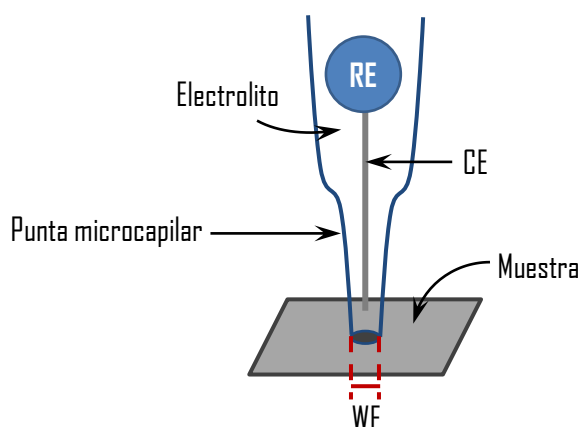


Figura 1.1. Diagrama esquemático de una punta microcapilar de una microcelda electroquímica en contacto con una superficie, delimitando el microelectrodo de trabajo.

El tamaño de la punta microcapilar permite el estudio y caracterización de las heterogeneidades presentes en una superficie de estudio, e.g. granos cristalinos, fronteras entre granos o diferentes fases cristalinas, que no es posible investigar empleando muestras de tamaño convencional.

Aunque las aplicaciones de la microcelda son diversas, una gran parte de la literatura especializada trata de su uso en la caracterización electroquímica de superficies metálicas y preferencialmente en estudios de los mecanismos de corrosión localizada, por ejemplo, el monitoreo del inicio de la picadura^{1,2,14–19}.

En este tipo de aplicaciones, se sabe que la vulnerabilidad a la corrosión de la mayoría de los metales pasivos y de uso en ingeniería, como es el caso de los aceros inoxidable y las aleaciones de aluminio, es determinado por la presencia de heterogeneidades microestructurales que incluyen: inclusiones no metálicas, impurezas o precipitados, que actúan como sitios de iniciación de la corrosión localizada. El uso de la microcelda ha permitido estudiar las zonas de mayor vulnerabilidad al ataque, distinguir y caracterizar el comportamiento de inclusiones activas y no activas^{1,2}, convirtiéndose en una herramienta poderosa para estudiar los fenómenos que se llevan a cabo de forma local, lo cual aporta un mejor entendimiento de los mecanismos de corrosión. Una limitación inherente de los estudios de corrosión a escala normal es el no poder discriminar los efectos de las diferencias superficiales en la velocidad de corrosión.

1.1 Características generales

En la literatura especializada prevalecen dos estrategias de trabajo con la microcelda en términos de cómo hacer el contacto entre el microcapilar y la

superficie de estudio. Ambas estrategias utilizan microcapilares de borosilicato, pero difieren en la manera de cómo se delimita el área de trabajo sobre la superficie de estudio. En un caso, se hace directamente el contacto de los microcapilares de borosilicato con la superficie de estudio^{1–3,8,9,11,12,16–18,20–25}; la otra, involucra el contacto de una microgota de electrolito formada en la punta del microcapilar con la superficie de estudio, esta estrategia es conocida como la microcelda de gota libre^{3,6,7,10,26–28}.

La microcelda electroquímica al igual que la celda de dimensiones convencionales hace uso de tres electrodos; un electrodo de trabajo (WE), un contraelectrodo (CE) y un electrodo de referencia (RE)^{7,8,10,13}. Pero a diferencia de los sistemas de tamaño convencional, los diámetros de la muestra investigados suelen estar en el intervalo de 10 a 1000 μm , siendo el tamaño más reportado entre 10 y 500 μm ^{9,10}.

Normalmente, el cuerpo de la microcelda está construido en dos secciones (Figura 1.2) y de materiales traslucidos que sean fáciles de maquinar, por ejemplo, acrílico transparente, lo que facilita tanto el armado como el llenado de la celda. En la sección A, se coloca el RE, mientras que en la sección B, se reserva para el CE y la punta de la microcelda que delimita el área del electrodo de trabajo. Ambas secciones se encuentran interconectadas a través de un capilar de Luggin, que permite el paso del electrolito.

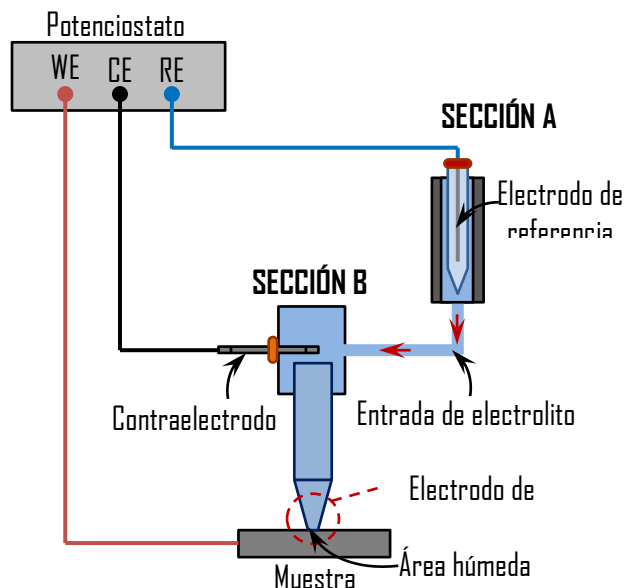


Figura 1.2. Configuración del cuerpo de la microcelda electroquímica.

1.1.1 Modo de operación

Las microceldas electroquímicas pueden operar en diferentes modalidades. El primer modo de operación consiste en dejar una columna de electrolito estancado, o sin flujo, sobre la superficie del electrodo de trabajo y el segundo modo de operación involucra el flujo del electrolito dentro del capilar mediante el uso de un sistema de bombeo externo.

- **Electrolito estancado o sin flujo**

En esta modalidad, el electrolito permanece como una columna de fluido estancada sobre la superficie de la muestra de estudio (Figura 1.3). En este sentido, las

paredes de la punta microcapilar actúan como barreras físicas que evitan la fuga del electrolito.

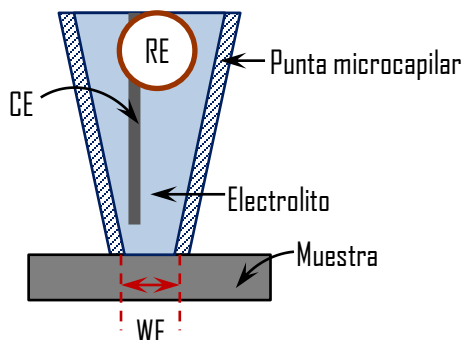


Figura 1.3. Delimitación del área de trabajo en una microcelda en la modalidad de operación de electrolito estancado.

Prevalece el uso de esta modalidad en diferentes grupos de investigación^{1,2,11,12,16,17,29-31}. Sin embargo, se han documentado una serie de inconvenientes en su uso, que están relacionados con el empleo de un volumen de electrolito pequeño alojado en la punta. Este hecho, favorece en algunos sistemas la variación del pH local y el potencial de equilibrio, la formación de burbujas de oxígeno e hidrógeno por reacciones redox, además de la posibilidad de formación de precipitados que obstruyen la punta del microcapilar (Figura 1.4)^{8,13}. Esto genera resultados irreproducibles o que las mediciones realizadas sean incorrectas.

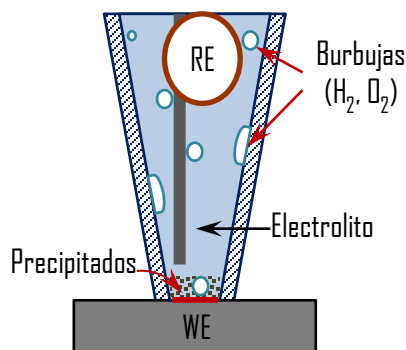


Figura 1.4. Desventajas de la modalidad con electrolito estancado.

Las limitaciones arriba mencionadas incentivaron el desarrollo de microceldas electroquímicas que operaran con flujo del electrolito, especialmente en experimentos relacionados con la corrosión, que *a priori*, evitarían los problemas mencionados previamente.

- **Flujo de electrolito**

Dentro del grupo de microceldas que operan en condiciones de flujo de electrolito se encuentran las configuraciones propuestas por Lohrengel *et al.*⁸, Krawiec *et al.*³², Klemm *et al.*²⁸, Ott *et al.*³³ y Kollender *et al.*³⁴.

Los primeros diseños de la microcelda con flujo de electrolito emplearon dos capilares concéntricos⁶. Sin embargo, el propio diseño y la manipulación del sistema eran difíciles. Lohrengel *et al.*^{3,5-9}, reemplazó este diseño original mediante el uso de un tipo de microcapilares de borosilicato denominados microcapilares theta. Estos microcapilares tienen una pared central que forma dos canales, que pueden ser empleados como entrada y salida del electrolito, después de remover un segmento de la parte central del microcapilar mediante una fractura controlada o un ataque químico^{5,8}. Posteriormente el capilar es estirado hasta alcanzar las dimensiones de la punta deseadas. De esta forma, el electrolito puede circular entre un lado al otro sobre la superficie, evitándose así las variaciones del pH, el potencial de equilibrio o la obstrucción de la punta. En la Figura 1.5 a, se muestra representado un microcapilar theta sin una pequeña sección de la división central. El electrolito fluye de un lado del capilar al otro y libera la punta de los productos de la reacción. La Figura 1.5 b muestra la sección transversal de dicho microcapilar.

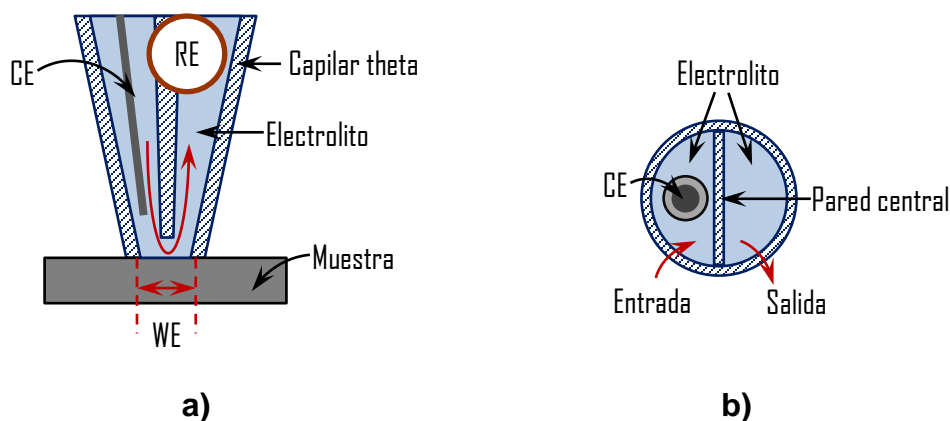


Figura 1.5. Microcapilar theta: **a)** Flujo de electrolito y **b)** sección transversal.

Aunque la microcelda electroquímica que opera en flujo aporta nuevas ventajas con respecto a la que opera con electrolito estancado, también existen mayores limitaciones en cuanto al tamaño de la punta del microcapilar¹³. Ya que, si ésta es demasiado pequeña, pueden seguirse produciendo cambios en el pH o la aparición de especies que bloquean el flujo, similar al caso de la operación con electrolito estancado. Por tanto, el tamaño y diseño de la punta microcapilar es una variable susceptible de optimizarse y es oportuno recordar que un aumento en el tamaño de la punta microcapilar trae como consecuencia una disminución en la resolución de la técnica⁸.

1.1.2 Contacto de la punta microcapilar con la muestra

Otro de los factores determinantes del uso exitoso de la técnica de la microcelda depende del contacto de la punta microcapilar con la superficie del electrodo de trabajo. El acabado plano de la superficie de la punta y el sellado adecuado con la superficie son indispensables para garantizar la calidad del contacto entre la punta microcapilar y la muestra. El contacto adecuado de la punta microcapilar con la

superficie del electrodo de trabajo se consigue de dos maneras: el uso de la técnica de la gota libre o mediante el uso de una junta de silicón en la punta del microcapilar.

- **Gota libre**

Esta opción consiste en llenar cuidadosamente el microcapilar con el electrolito, la tensión superficial del electrolito permite la generación de una gota pequeña que se mantiene suspendida en la punta del capilar^{6,13}. Una vez formada la microgota en la punta del microcapilar se pone en contacto con la superficie. El área de contacto de la gota es la que delimita el área de trabajo del electrodo. Por tanto, es recomendable que la separación entre el borde de la punta y la superficie de estudio no sea mayor de 10 a 50 μm ^{6,7}, tal como se muestra en la Figura 1.6.

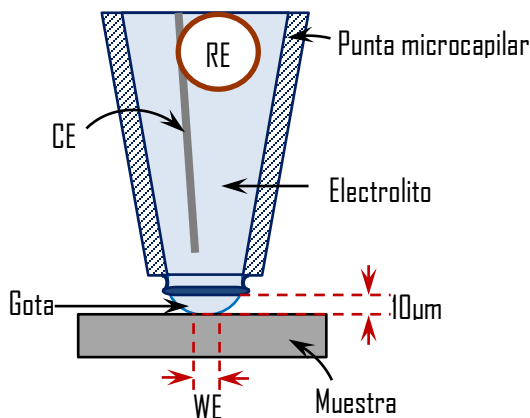


Figura 1.6. Tipo de contacto entre una microgota y la superficie del electrodo en una microcelda de gota libre.

Una de las ventajas que ofrece la modalidad de la gota libre es la de poder realizar un mapeo superficial mediante el desplazamiento de la gota a lo largo de la superficie de la muestra. Este método de operación es conocido como la microcelda electroquímica de barrido de gota^{3,9}. La fricción producida por el desplazamiento de

la gota es despreciable, manteniendo la superficie intacta. Sin embargo, el éxito de esta modalidad radica en el hecho de que la superficie de estudio sea hidrofóbica, ya que esto evita las fugas y el encharcamiento del electrolito sobre la superficie de interés. El hecho de que sólo se puedan estudiar superficies hidrofóbicas limita el campo de estudio con esta modalidad. Además, debe tenerse un cuidado especial para mantener la gota en la punta del microcapilar y que esta no se rompa al entrar en contacto con la superficie de la muestra.

- **Junta de silicón**

Esta modalidad de contacto entre el microcapilar y la superficie fue introducida por Suter *et al.*^{1,13,25}, lo que mejoró sustancialmente la versatilidad, resolución lateral y confiabilidad de la técnica de la microcelda. La deformabilidad y propiedades hidrofóbicas del silicón permiten lograr un sello entre el microcapilar y la superficie de estudio adecuado, lo que evita las fugas del electrolito (Figura 1.7)³⁵. El uso de la junta de silicón se ha extendido en varios grupos de investigación (Arjmand *et al.*¹¹, Birbilis *et al.*¹², Buytaert *et al.*¹⁵, Krawiec *et al.*^{17,32,36}, Lohrengel *et al.*^{3,6-8}, entre otros). Las ventajas del uso de esta opción de contacto son, entre otras, la delimitación exacta del área de trabajo. Además, de poder estudiarse superficies rugosas^{6,10} e hidrófilicas⁶. Sin embargo, también tiene una serie de inconvenientes como es el hecho de requerir un cuidado especial para que la junta de silicón no se desprenda del microcapilar, o no obstruya la salida durante la preparación o durante su compactación con la superficie del electrodo.

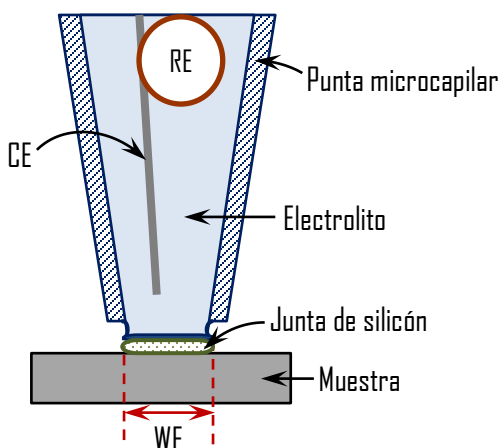


Figura 1.7. Punta microcapilar con junta de silicón.

La formación de hendiduras o grietas en la región de contacto entre el microcapilar con la junta de silicón y el electrodo de trabajo, también favorecen el ingreso de O_2 del medio. Esto afecta los procesos electroquímicos en el interior de la punta microcapilar y produce un cambio en la forma de la rama catódica de las curvas de polarización potenciodinámicas. Un estudio realizado por Oltra *et al.*³⁷, demostró que aun cuando se use un blindaje de argón en la punta microcapilar; la junta de silicón no se comporta como una pared hermética, generando un aumento de la reacción de reducción de oxígeno, producto de la difusión de O_2 a través de la junta.

Por otra parte, la migración de especies agresivas del seno de la solución como iones cloruros u oxihidrilos entre la junta de silicón y la superficie del electrodo de trabajo inducen corrosión por hendidura¹³ (Figura 1.8). En la misma dirección, un estudio realizado por Krawiec *et al.*³², sugiere que la existencia de una hendidura en el sellado puede afectar el transporte de masa y la distribución de especies en el interior de la punta del microcapilar.

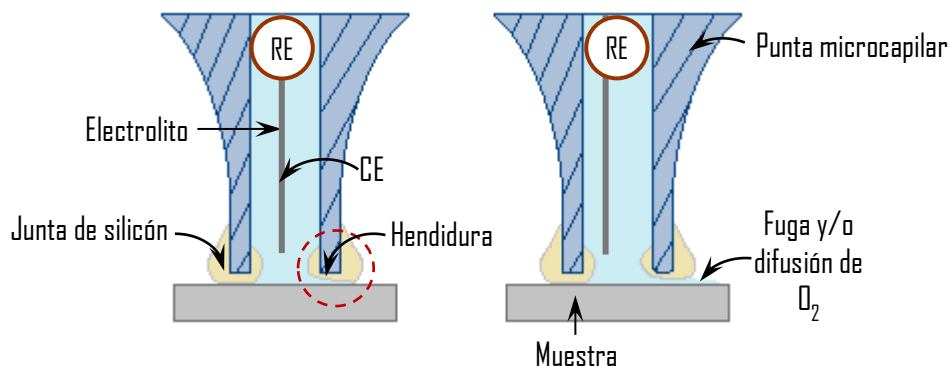


Figura 1.8. Falla en el sello con la junta de silicón (hendidura)¹³.

También se ha observado que al ser flexible la junta de silicón, ésta tiende a introducirse dentro de la punta microcapilar en el proceso de sellado, lo que modifica el área de trabajo (Figura 1.9).



Figura 1.9. Modificación del área de trabajo por la junta de silicón.

En general, el uso de la microcelda con junta de silicón proporciona mayor reproducibilidad de los resultados que el uso de la microcelda con gota libre, donde el área de trabajo es menos definida⁹.

1.1.3 Puntas microcapilares

Como ha sido mencionado previamente la función de las puntas microcapilares es delimitar el área de trabajo en el electrodo. Por lo regular, las puntas suelen fabricarse de vidrio, aunque también se han hecho de plástico, o en otros casos, de metal. El uso de uno u otro material depende en gran medida de la posición del CE en la microcelda, como se muestra en la Figura 1.10. Una ventaja que ofrece el uso de capilares metálicos es que las paredes del mismo capilar pueden usarse como CE. Sin embargo, el uso de éstos microcapilares se ve restringido por su costo elevado, debido a que suelen ser de platino u oro¹⁰.

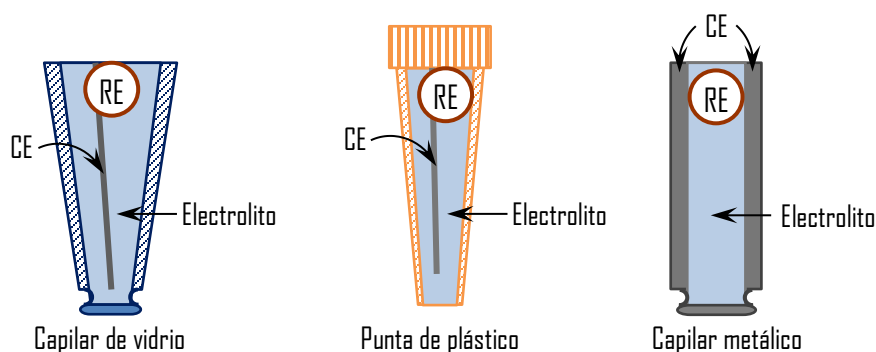


Figura 1.10. Tipos de puntas de la microcelda.

Otra desventaja encontrada con el uso de las puntas microcapilares está relacionada con el pequeño volumen de electroólito confinado en el interior de la punta, el cual sólo es renovado hasta después de finalizar las mediciones, favoreciendo cambios químicos del electroólito, especialmente cuando las medidas son prolongadas, lo cual afecta el transporte de otras especies activas electroquímicamente, tales como: oxígeno y protones³². Por estas limitaciones, se prefiere el uso de una microcelda con flujo de electroólito⁸.

Con el fin de evitar las fugas del electrolito y el bloqueo del microcapilar, se opta por generar las curvas de polarización potenciodinámicas a una velocidad de barrido elevada, lo que hace necesario hacer uso de técnicas complementarias para evitar resultados poco confiables¹². Sin embargo, la forma de la punta microcapilar también puede afectar las curvas de polarización potenciodinámicas realizadas con la microcelda electroquímica, tal como lo indican los estudios realizados por Guseva *et al.*³⁸, Krawiec *et al.*³², Abodi *et al.*³⁹. En diversos estudios se ha observado que las reacciones catódicas producen burbujas (evolución de H₂) en el interior del microcapilar obstruyéndolo^{10,11,13,32}.

1.1.3.1 Fabricación de las puntas microcapilares

El procedimiento de fabricación de los microcapilares es minucioso e involucra dos pasos.

- **Etapas 1:** Preparación de la punta microcapilar.

La fabricación de las puntas microcapilares puede hacerse mediante el uso de pipetas Pasteur¹¹ o de capilares de vidrio^{21,22}, los cuales son previamente calentados (hasta el punto de fusión del vidrio), para después ser estirados rápidamente hasta obtener una pequeña punta en uno de los extremos del capilar^{10,11}. Este procedimiento suele llevarse a cabo con máquinas especiales (i.e., estiradores de micropipetas)¹², que ofrecen un control en el estiramiento y que al mismo tiempo facilitan la obtención de puntas bien definidas de diferentes diámetros. Para lograr el área de trabajo deseada, se corta una sección de la punta y se da un terminado con papel de carburo de silicio (SiC) con diferentes granos (600 a 2000 partículas abrasivas/pulgada). Sin embargo, para puntas con diámetros

muy pequeños (10 a 500 μm) el manejo durante el desbastado es complicado, puesto que se debe cuidar que la punta no se fracture. Además, el desbastado debe ser lo más uniforme y lograr un terminado plano¹².

- **Etapa 2:** Aplicación de la junta de silicón.

Para colocar la junta de silicón en la punta de la micropipeta se procede a empapar (2 a 3 veces) la punta microcapilar con el silicón líquido, hasta lograr una capa de silicón delgada en la punta^{10,24}. Debe evitarse que el orificio de la punta se obstruya durante la fabricación de la junta, lo que se consigue haciendo pasar un flujo continuo de nitrógeno o etanol a presión (mediante una jeringa) a través del microcapilar. Es necesario monitorear la aplicación de la junta de silicón en un microscopio óptico, dadas las dimensiones usadas (10-1000 μm)¹⁰. En algunos casos, dependiendo del tipo de análisis superficial que se pretenda hacer, el microcapilar se pone en contacto con la superficie de estudio, mientras la junta está aún fresca. Este procedimiento tiene el inconveniente de que limita la posibilidad de realizar múltiples pruebas sobre la superficie de interés¹⁰.

No obstante, el uso de microcapilares con juntas de silicón representa la alternativa de sellado preferida entre la punta microcapilar y la superficie de estudio, su uso también ha demostrado tener una serie de inconvenientes. Por ejemplo, la preparación de las puntas implica una serie de procedimientos manuales como: estirado del microcapilar de vidrio, recorte y desbaste de la punta para conseguir las dimensiones deseadas, seguido de la aplicación de la junta de silicón, lo que aumenta el tiempo previo a la experimentación considerablemente. Asimismo, debido a la naturaleza manual del procedimiento de fabricación las puntas presentan variaciones naturales en la calidad del trabajo.

1.2 Ventajas y desventajas del uso de la técnica de la microcelda

La técnica de la microcelda electroquímica al igual que otras técnicas y métodos de caracterización superficial posee ventajas y desventajas. Dentro de las ventajas del uso de esta técnica se encuentran:

- Es posible estudiar zonas específicas en superficies de materiales conductores (en el orden de micrómetros) que presenten heterogeneidades^{10,13,14}, sin daño del resto de la superficie de estudio.
- La superficie de estudio no requiere ningún tratamiento previo⁴⁰, pero es conveniente con el fin de identificar inclusiones o compuestos intermetálicos realizar un pulido de la superficie.
- La técnica de la microcelda no requiere la fabricación del WE con el material de estudio. Como es el caso de las pruebas realizadas a dimensiones estándar, donde la superficie de trabajo debe ser aislada para tener un control del área de exposición.
- La resolución espacial de la técnica de la microcelda es en el orden de los micrómetros (μm). Aunque los estudios mediante esta técnica se han centrado mayoritariamente en estudios de corrosión^{1,11,24,25}, puede ser utilizada en otro tipo de estudios⁴¹.

- Mediante la modificación de la configuración del cuerpo de la microcelda se puede realizar la evaluación y seguimiento de parámetros adicionales como: pH, temperatura, esfuerzo mecánico y el efecto del flujo de electrolito^{11,13,24}.

A pesar de las ventajas que posee el uso de la técnica de la microcelda, también presenta una serie de limitaciones. Algunas de las cuales son:

- La técnica de la microcelda requiere de un potenciostato con una resolución de corriente pequeña (10 fA), para lograr resultados reproducibles y sin ruido. Lohrengel *et al.*⁶ demostró que la resolución espacial de la técnica se encuentra limitada por la resolución del potenciostato y no por el tamaño de la punta microcapilar^{11,13}.
- La resistencia óhmica entre el WE y el CE también es un factor crítico cuando se usan soluciones con baja conductividad y concentraciones de electrolito bajas. Birbilis *et al.*¹², demostró que la caída óhmica depende del diámetro de la punta microcapilar, la cual se incrementa para diámetros menores de 100 μm . Una forma de contrarrestar la caída óhmica es posicionar el CE en el interior de la punta microcapilar y aproximarle a la superficie de estudio^{11,13}.
- Cuando se desea estudiar zonas muy pequeñas (10 μm) con la microcelda, la superficie de interés debe ser plana y sin rugosidad para evitar los riesgos de fugas⁷⁻⁹.

- Los estudios se reducen a superficies planas, de otra forma, se corre el riesgo de fracturar las puntas microcapilares en el momento de realizar la delimitación del área de trabajo¹¹.
- Otra limitante de la técnica, es la difusión del oxígeno en las inmediaciones de la superficie de estudio (cercano a la punta microcapilar), el cual tiende a introducirse en la punta, afectando las reacciones electroquímicas que se están llevando a cabo debajo de la punta, sobre todo cuando se realizan pruebas para evaluar la corrosión¹⁰.

1.3 Trabajos previos

A continuación, se describen algunas de las características más notables de las diferentes configuraciones de microceldas empleadas por los distintos autores en la bibliografía. Una configuración común es colocar el cuerpo de la microcelda como parte de un microscopio óptico, usando como soporte un objetivo (Figura 1.11). Mediante este arreglo se puede realizar el movimiento controlado del microcapilar hacia la superficie de estudio y al mismo tiempo facilitar el desplazamiento de la punta a lo largo de la muestra^{1,2,10,11}.

En la mayoría de las configuraciones el RE está situado lejos de la zona de medición o incluso en un contenedor fuera del cuerpo de la microcelda (Figuras 1.11 y 1.12)¹¹.

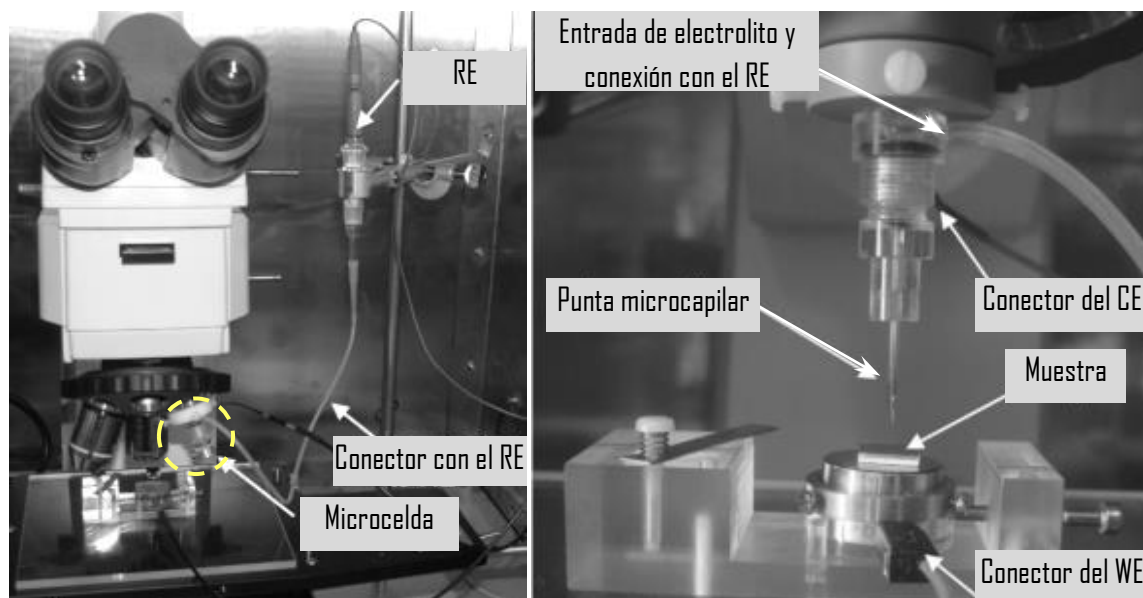


Figura 1.11. Configuración de la microcelda electroquímica¹³.

Sin embargo, al colocar el RE fuera del cuerpo de la microcelda, existe la posibilidad de la formación de burbujas de aire en el tubo conector del recipiente contenedor del RE y el cuerpo de la microcelda, lo que hace que el contacto con el RE sea inadecuado. Otras configuraciones, emplean un microelectrodo de referencia soportado en un contenedor cercano a la zona de medición, como es el caso de la configuración propuesta por Lohrengel *et al.*⁸ o incluso algunos grupos de investigación fabrican sus propios microelectrodos de referencia para poder introducirlos en la punta microcapilar, como es el caso de Mardare *et al.*⁴² y Klemm *et al.*²⁸.

Con objeto de garantizar que la presión con la que se realiza el sellado durante el acercamiento de la punta microcapilar, los arreglos reportados por Lohrengel *et al.*^{6,7}, Sánchez *et al.*^{21,22} y Schneider *et al.*⁴³, incluyen la adaptación a la configuración de la microcelda de un sensor de fuerza, el cual es controlado vía una computadora.

Los diseños de la microcelda pueden variar, dependiendo de si operan con electrolito estancado o con flujo. Entre las configuraciones de las microceldas sin flujo de electrolito se encuentran las propuestas por: Böhni *et al.*^{1,2} (Figura 1.12 a), Arjmand *et al.*¹⁰ (Figura 1.12 b), Madere *et al.*⁴² (Figura 1.12 c) y Sánchez *et al.*^{21,22} (Figura 1.12 d).

Los arreglos propuestos por Böhni *et al.*, Arjmand *et al.* y Sánchez *et al.*, son similares. Sin embargo, el arreglo propuesto por Sánchez hace uso de un sensor de fuerzas para el contacto de la punta microcapilar y de un sistema de inyección de electrolito para facilitar el llenado del cuerpo de la microcelda. De las configuraciones mostradas en la Figura 1.12, la propuesta por Madere *et al.* (Figura 1.12 c), posee el arreglo más complejo, debido a que hace uso de un capilar dentro de otro capilar, donde el capilar interno es el RE. Para acercar el CE a la superficie de estudio se emplea un alambre de oro, el cual es enrollado en el capilar interno (RE).

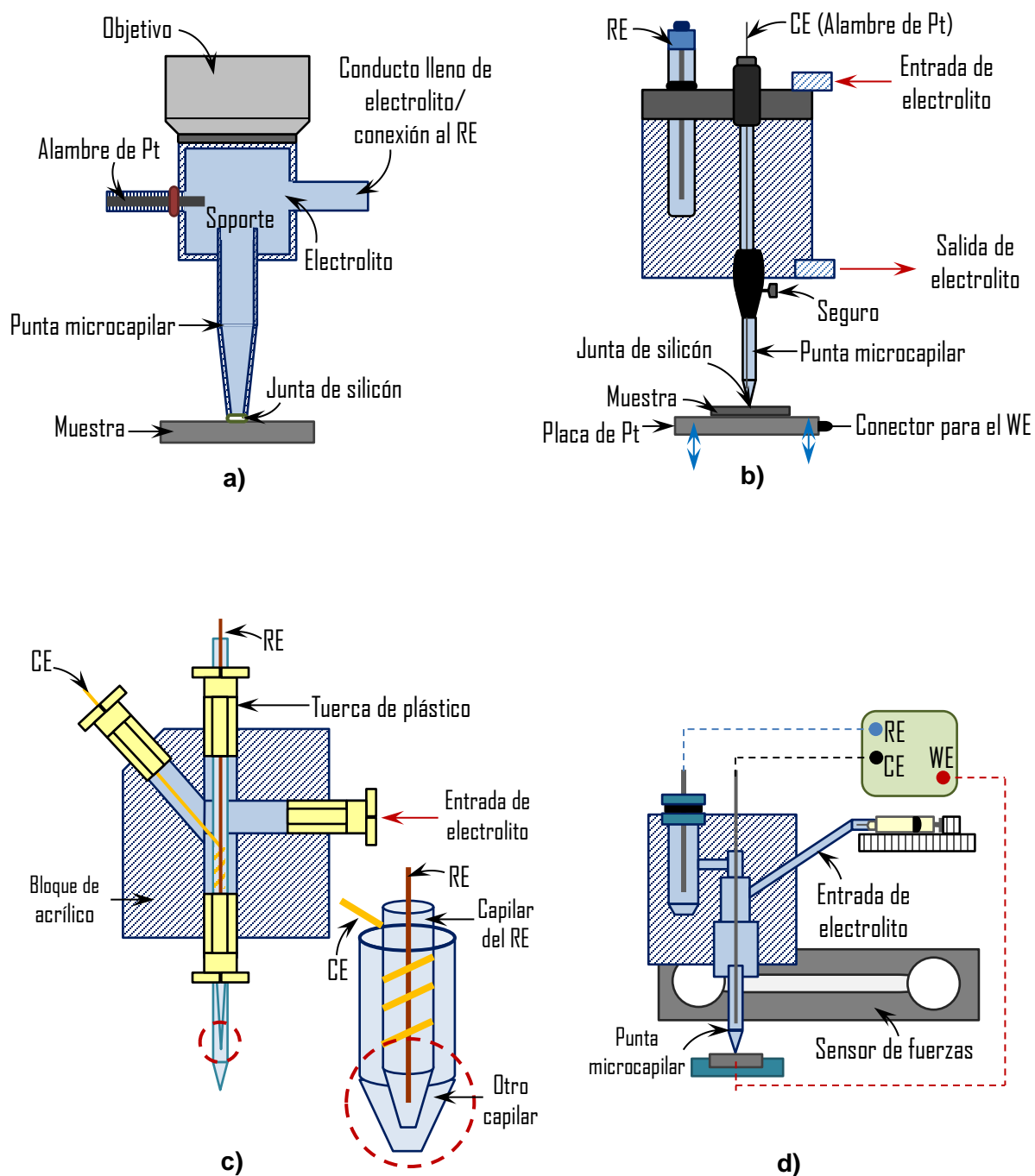


Figura 1.12 Configuraciones del cuerpo de la microcelda sin flujo de electrolito: **a)** Böhni *et al.*, **b)** Arjmand *et al.*, **c)** Mardare *et al.*, y **d)** Sánchez *et al.*

En las Figuras 1.13 y 1.14 se muestran algunas configuraciones de microceldas que operan con flujo de electrolito. En la Figura 13 a y b, se muestran las configuraciones propuestas por Lohrengel *et al.*⁸ y Klemm *et al.*²⁸, respectivamente. Cuyos diseños hacen uso de capilares tipo theta para permitir el flujo en el interior del microcapilar. Una gran diferencia de las configuraciones mostradas en la Figura 1.13, es que la propuesta por Klemm *et al.* cuenta con una conexión en la salida del electrolito a un espectrofotómetro UV-Visible, para analizar las especies presentes en el electrolito usado.

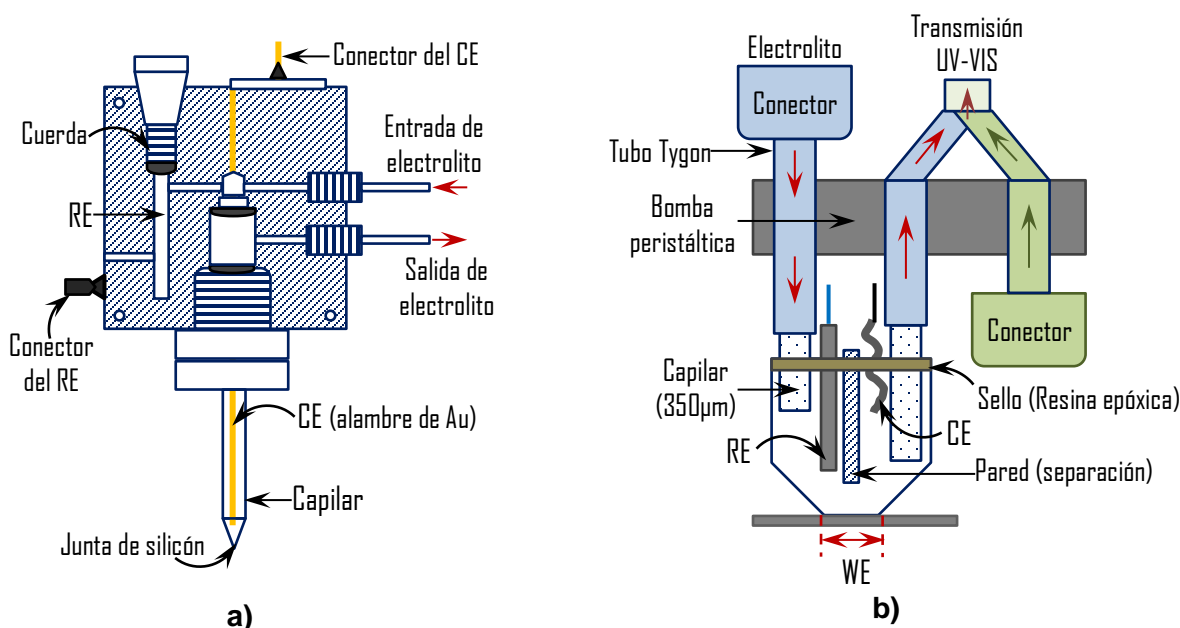


Figura 1.13. Configuraciones de la microcelda con flujo de electrolito usando capilares theta: **a)** Lohrengel *et al.* y **b)** Klemm *et al.*

Normalmente en las microceldas de flujo, la inyección del electrolito se efectúa mediante el uso de bombas peristálticas^{28,33}, en otros casos el flujo se controla mediante el uso de jeringas^{21,22}.

Otros diseños como el propuesto por Ott *et al.*³³ hacen uso de un espectrómetro de masas conectado a una punta de polipropileno para realizar la delimitación del área

de trabajo, y cuyo flujo es controlado por un sistema de inyección de electrolito compuesto por una bomba peristáltica y una válvula de conmutación de 8 puertos, tal como se muestra en la Figura 1.14 a.

En la configuración propuesta por Kollender *et al.*³⁴, se hace uso de una impresora 3D para fabricar una punta triangular en un fotopolímero (Figura 1.14 b). Donde la punta cumple dos funciones, la primera es actuar como cuerpo de la microcelda y la segunda es para delimitar el área de trabajo, sustituyendo de este modo a la punta microcapilar. Sin embargo, el diseño de Kollender *et al.*, posee un área de exposición (WE) de 2 mm de diámetro.

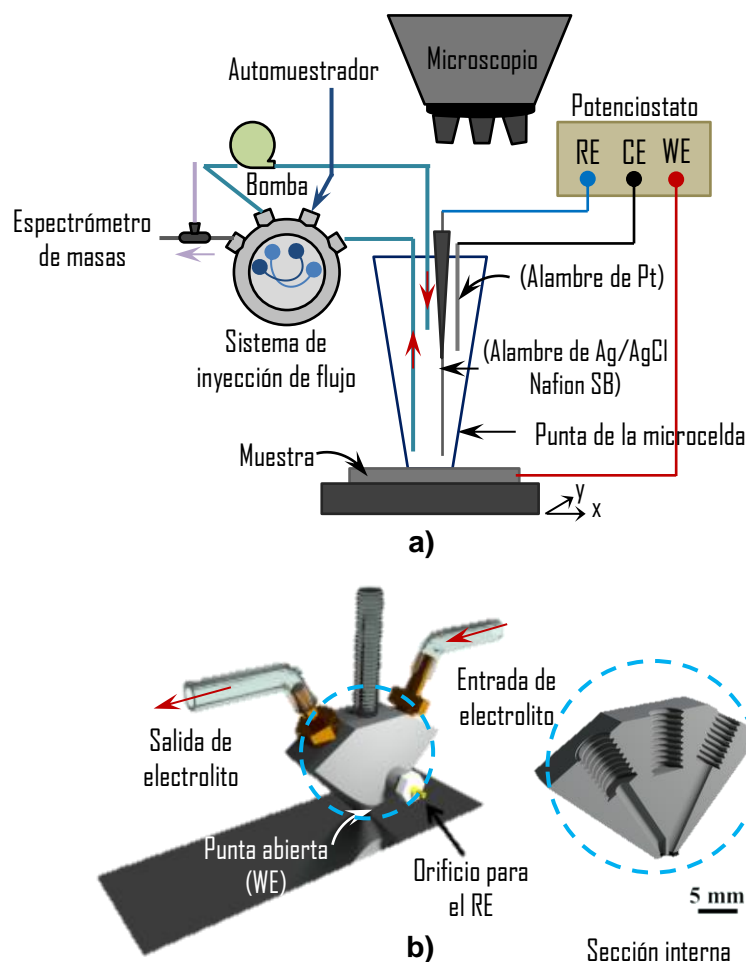


Figura 1.14 Configuraciones de la microcelda con flujo de electrolito: **a)** Ott *et al.* y **b)** Kollender *et al.*

En la Tabla 1.1, se desglosan algunas de las configuraciones reportadas hasta el momento de la microcelda electroquímica en la literatura y algunas de sus características más relevantes, las cuales incluyen: la ubicación del electrodo de referencia (RE), el sistema usado para el desplazamiento del cuerpo de la microcelda y el acercamiento del microcapilar a la superficie de estudio. Así como, de la modalidad de operación, es decir, con o sin flujo de electrolito. El material de las puntas y sus dimensiones. Es importante destacar que la mayoría de las configuraciones reportadas operan con electrolito estancado. Asimismo, emplean puntas microcapilares de vidrio y aplican una junta de silicón en el borde de las puntas. En su mayoría, las microceldas reportadas son usadas para realizar estudios relacionados con la corrosión localizada.

Tabla 1.1. Configuraciones reportadas en la literatura de la microcelda electroquímica.

AUTORES	CARACTERÍSTICAS GENERALES								
(Año de publicación)	Ubicación del RE en el cuerpo de la microcelda		Acercamiento de la punta			Tipo de punta (tamaño, μm)	Modo de operación		Desplazamiento del cuerpo de la microcelda
	Dentro	Fuera	Junta de silicón	Gota de barrido	Sin junta		Electrolito estancado	Flujo	
H. Böhni <i>et al.</i> (1995) ¹						Capilar de vidrio (20 a 1000)			Microscopio óptico
A. W. Hassel <i>et al.</i> (1997) ²⁶	*					Capilar de propileno (500)			Estación con desplazamiento en x y z
H. Böhni <i>et al.</i> (2000) ²						Capilar de vidrio (1 a 1000)			Microscopio óptico
M.M. Lohrengel <i>et al.</i> (2001) ⁷						Capilar tipo theta (10 a 100)			Estación con desplazamiento en x y z
R. A. Perren <i>et al.</i> ^b (2001) ²³						Capilar de vidrio (2 a 1000)			Microscopio metalúrgico con desplazamiento en x y
E. G. Webb <i>et al.</i> (2002) ²⁰						Capilar de vidrio (100)			Microscopio óptico
F. Andretta						Capilar de vidrio			Estación con motores a paso

<i>et al.</i> ^a (2003) ¹⁴						(76 y 82)			con desplazamiento en x y z
H. Krawiec <i>et al.</i> ^b (2004) ¹⁷						Capilar de vidrio (50)			Microscopio óptico
C. J. Park <i>et al.</i> ^b (2004) ²⁷						Capilar de vidrio (30)			Sistema de desplazamiento
N. Birbilis <i>et al.</i> (2005) ¹²		*				Capilar de vidrio (20)			Microscopio óptico
H. Krawiec <i>et al.</i> ^b (2006) ³¹						Capilares de vidrio (45±5)			Microscopio óptico
G. Buytaert <i>et al.</i> ^b (2007) ¹⁵						Capilar de vidrio (50)			Microscopio óptico
H. Y. Ha <i>et al.</i> ^b (2007) ¹⁶				*		Capilar de vidrio (50)			Microscopio óptico
M.I. Mardare <i>et al.</i> (2007) ⁴²						Capilar de vidrio (30 a 200)			Sistema de posicionamiento x y z
R. Oltra <i>et al.</i> ^b (2008) ³⁷						Capilar de vidrio (50)			Microscopio óptico
H. Krawiec <i>et al.</i> ^b (2008) ³²						Capilar de vidrio (50)			Microscopio óptico
H. Krawiec <i>et al.</i> ^b (2009) ³⁶						Capilar de vidrio (5 a 30)			Microscopio óptico
M. Sánchez <i>et al.</i> ^a (2010) ²¹						Capilar de vidrio (300 y 500)			Estación con desplazamiento en x y
H. Krawiec <i>et al.</i> (2011) ³⁰		*				Capilar de vidrio (5 a 10)		*	Microscopio óptico
S. O. Klemm <i>et al.</i> ^b (2011) ²⁸						Capilar dentro de otro capilar de vidrio (100)			Sistema de posicionamiento en z
A. Ulrich <i>et al.</i> (2011) ⁴⁴						Punta cónica de polipropileno (250 a 1000)			Microscopio con un sistema de posicionamiento
F. Arjmand <i>et al.</i> (2012) ¹¹						Pipetas Pasteur de vidrio (100 y 600)			*
M. Sánchez <i>et al.</i> (2012) ²²						Capilar de vidrio (300 y 500)			Estación con desplazamiento en x y

M. M. Mennucci <i>et al.</i> ^c (2012) ⁴⁵						Capilar de vidrio (500)			Estación con desplazamiento en x y z
H. Krawiec <i>et al.</i> ^b (2013) ⁴⁶						Capilar de vidrio (40 y 300)			Microscopio óptico
N. Ott <i>et al.</i> (2014) ³³						Puntas de polipropileno (520±15)			Microscopio con un sistema de posicionamiento x y
J. P. Kollender <i>et al.</i> (2015)			Empaque de nitrilo butadieno			Punta 3D impresa con fotopolímero (2mm)			*

(*) No indica, (a) Emplea una configuración como la propuesta por Lohrengel *et al.*, (b) Usa una configuración como la de Böhnig *et al.*, (c) Usa la configuración propuesta por Sánchez *et al.*

En base a la revisión de la información arriba mencionada, se propuso una nueva configuración para la microcelda electroquímica, donde las consideraciones usadas en el diseño y construcción son reportadas en el Capítulo 3. La caracterización de este nuevo diseño se realizó mediante el estudio de un proceso sencillo como es la oxido-reducción del par reversible ferrocianuro/ferricianuro de potasio. Una vez comprobada la viabilidad de la microcelda se estudiaron dos tipos de sistemas para prevenir la corrosión, en primer lugar, se emplearon líquidos iónicos derivados de imidazolio como inhibidores para acero y en segundo lugar recubrimientos sobre superficies de cobre con una capa delgada de eugenol.

BIBLIOGRAFÍA

1. Böhni, H., Suter, T. & Schreyer, A. Micro- and nanotechniques to study localized corrosion. *Electrochim. Acta* **40**, 1361–1368 (1995).
2. Böhni, H., Suter, T. & Assi, F. Micro-electrochemical techniques for studies of localized processes on metal surfaces in the nanometer range. *Surf. coatings Technol.* **130**, 80–86 (2000).
3. Lohrengel, M. M. Electrochemical capillary cells. *Corros. Eng. Sci. Technol.* **39**, 53–58 (2004).
4. Lohrengel, M. M. Interface and volume effects in biological cells and electrochemical microcells. *Electrochim. Acta* **42**, 3265–3271 (1997).
5. Lohrengel, M. M., Klüppel, I., Rosenkranz, C., Bettermann, H. & Schultze, J. W. Microscopic investigations of electrochemical machining of Fe in NaNO_3 . *Electrochim. Acta* **48**, 3203–3211 (2003).
6. Lohrengel, M. M., Moehring, A. & Pilaski, M. Electrochemical surface analysis with the scanning droplet cell. *Fresenius. J. Anal. Chem.* **367**, 334–339 (2000).
7. Lohrengel, M. M., Moehring, A. & Pilaski, M. Capillary-based droplet cells: limits and new aspects. *Electrochim. Acta* **47**, 137–141 (2001).
8. Lohrengel, M. M., Rosenkranz, C., Klüppel, I., Moehring, A., Bettermann, H., den Bossche, B. & Deconinck, J. A new microcell or microreactor for material surface investigations at large current densities. *Electrochim. Acta* **49**, 2863–2870 (2004).
9. Lohrengel, M. M., Heiroth, S., Kluger, K., Pilaski, M. & Walther, B. Microimpedance-Localized material analysis. *Electrochim. Acta* **51**, 1431–1436 (2006).

10. Arjmand, F. & Adriaens, A. Microcapillary electrochemical droplet cells: applications in solid-state surface analysis. *J. Solid State Electrochem.* 1779–1788 (2014). doi:10.1007/s10008-014-2413-3
11. Arjmand, F. & Adriaens, A. Investigation of 304L stainless steel in a NaCl solution using a microcapillary electrochemical droplet cell: Comparison with conventional electrochemical techniques. *Electrochim. Acta* **59**, 222–227 (2012).
12. Birbilis, N., Padgett, B. N. & Buchheit, R. G. Limitations in microelectrochemical capillary cell testing and transformation of electrochemical transients for acquisition of microcell impedance data. *Electrochim. Acta* **50**, 3536–3544 (2005).
13. Andreatta, F. & Fedrizzi, L. The use of the electrochemical micro-cell for the investigation of corrosion phenomena. *Electrochim. Acta* **203**, 337–349 (2016).
14. Andreatta, F., Lohrengel, M. M., Terryn, H. & De Wit, J. H. W. Electrochemical characterisation of aluminium AA7075-T6 and solution heat treated AA7075 using a micro-capillary cell. *Electrochim. Acta* **48**, 3239–3247 (2003).
15. Buytaert, G., P. & de Wit, J. H. W., Katgerman, L., Kernig, B., Brinkman, H. J., Terryn, H. Electrochemical investigation of rolled-in subsurface layers in commercially pure aluminium alloys with the micro-capillary cell technique. *Surf. Coatings Technol.* **201**, 4553–4560 (2007).
16. Ha, H. & Kwon, H. Effects of Cr₂N on the pitting corrosion of high nitrogen stainless steels. *Electrochim. Acta* **52**, 2175–2180 (2007).
17. Krawiec, H., Vignal, V. & Oltra, R. Use of the electrochemical microcell technique and the SVET for monitoring pitting corrosion at MnS inclusions. *Electrochem. commun.* **6**, 655–660 (2004).
18. Suter, T., Webb, E. G., Bohni, H. & Alkire, R. C. Pit initiation on stainless steels

- in 1 M NaCl with and without mechanical stress. *J. Electrochem. Soc.* **148**, B174–B185 (2001).
19. Vogel, A. & Schultze, J. W. A new microcell for electrochemical surface analysis and reactions. *Electrochim. Acta* **44**, 3751–3759 (1999).
 20. Webb, E. G. & Alkire, R. C. Pit Initiation at Single Sulfide Inclusions in Stainless Steel. *J. Electrochem. Soc.* **149**, 272–279 (2002).
 21. Sánchez, M., Gamby, J., Perrot, H., Rose, D. & Vivier, V. Microelectrochemistry of copper in NaCl solution: Comparison between conventional microelectrode and microelectrochemical cell. *Electrochem. commun.* **12**, 1230–1232 (2010).
 22. Sánchez, M., Aouina, N. & Rose, D., Rousseau, P., Takenouti, H., Vivier, V. Assessment of the electrochemical microcell geometry by local electrochemical impedance spectroscopy of copper corrosion. *Electrochim. Acta* **62**, 276–281 (2012).
 23. Perren, R. A., Suter, T. A., Uggowitzer, P. J. & Weber, L. Corrosion resistance of super duplex stainless steels in chloride ion containing environments: investigations by means of a new microelectrochemical method. *Corros. Sci.* **43**, 707–726 (2001).
 24. Suter, T. & Bo, H. Microelectrodes for corrosion studies in microsystems. *Electrochim. Acta* **47**, 191–199 (2001).
 25. Suter, T. & Böhni, H. A new microelectrochemical method to study pit initiation on stainless steels. *Electrochim. Acta* **42**, 3275–3280 (1997).
 26. Hassel, A. W. & Lohrengel, M. M. The scanning droplet cell and its application to structured nanometer oxide films on aluminium. *Electrochim. Acta* **42**, 3327–3333 (1997).
 27. Park, C.-J., Kwon, H.-S. & Lohrengel, M. M. Micro-electrochemical polarization

- study on 25% Cr duplex stainless steel. *Mater. Sci. Eng. A* **372**, 180–185 (2004).
28. Oliver, S., Schauer, J., Schuhmacher, B. & Walter, A. A microelectrochemical scanning flow cell with downstream analytics. *Electrochim. Acta* **56**, 4315–4321 (2011).
 29. Gau, Vincent., Ma, Shu-ching, Wang, Hua, Tsukuda, Joni, Kibler, John, Haake, D. A. Electrochemical molecular analysis without nucleic acid amplification. *Methods* **37**, 73–83 (2005).
 30. Krawiec, H., Stanek, S., Vignal, V., Lelito, J. & Suchy, J. S. The use of microcapillary techniques to study the corrosion resistance of AZ91 magnesium alloy at the microscale. *Corros. Sci.* **53**, 3108–3113 (2011).
 31. Krawiec, H., Vignal, V., Heintz, O. & Oltra, R. Influence of the dissolution of MnS inclusions under free corrosion and potentiostatic conditions on the composition of passive films and the electrochemical behaviour of stainless steels. *Electrochim. Acta* **51**, 3235–3243 (2006).
 32. Krawiec, H., Vignal, V. & Akid, R. Numerical modelling of the electrochemical behaviour of 316L stainless steel based upon static and dynamic experimental microcapillary-based techniques. *Electrochim. Acta* **53**, 5252–5259 (2008).
 33. Ott, N., Beni, A., Ulrich, A., Ludwig, C. & Schmutz, P. Flow microcapillary plasma mass spectrometry-based investigation of new Al–Cr–Fe complex metallic alloy passivation. *Talanta* **120**, 230–238 (2014).
 34. Philipp, J., Voith, M., Schneiderbauer, S., Ionut, A. & Walter, A. Highly customisable scanning droplet cell microscopes using 3D-printing. *J. Electroanal. Chem.* **740**, 53–60 (2015).
 35. Suter, T. & Böhni, H. Microelectrodes for studies of localized corrosion processes. *Electrochim. Acta* **43**, 2843–2849 (1998).

36. Krawiec, H., Vignal, V. & Szklarz, Z. Local electrochemical studies of the microstructural corrosion of AlCu4Mg1 as-cast aluminium alloy and influence of applied strain. *J. Solid State Electrochem.* **13**, 1181–1191 (2009).
37. Oltra, R., Vuillemin, B., Thebault, F. & Rechou, F. Effect of the surrounding aeration on microcapillary electrochemical cell experiments. *Electrochem. commun.* **10**, 848–850 (2008).
38. Guseva, O., Schmutz, P., Suter, T. & von Trzebiatowski, O. Modelling of anodic dissolution of pure aluminium in sodium chloride. *Electrochim. Acta* **54**, 4514–4524 (2009).
39. Abodi, L. C., Deroose, J. A., Van Damme, S., Demeter, A., Suter, T., Deconinck, J. Modeling localized aluminum alloy corrosion in chloride solutions under non-equilibrium conditions: Steps toward understanding pitting initiation. *Electrochim. Acta* **63**, 169–178 (2012).
40. Suter, T. & Alkire, R. C. Microelectrochemical Studies of Pit Initiation at Single Inclusions in Al2024-T3. *J. Electrochem. Soc.* **148**, B36 (2001).
41. Hamelmann, T. & Lohrengel, M. M. Electrochemical investigations of single microparticles. *Electrochim. Acta* **47**, 117–120 (2001).
42. Mardare, A. I., Wieck, A. D. & Hassel, A. W. Microelectrochemical lithography: A method for direct writing of surface oxides. *Electrochim. Acta* **52**, 7865–7869 (2007).
43. Schneider, M., Langklotz, U., Michaelis, A. & Arnold, B. Microelectrochemical investigation on aluminium-steel friction welds. *Surf. Interface Anal.* **42**, 281–286 (2010).
44. Ulrich, A., Ott, N., Tournier-fillon, A., Homazava, N. & Schmutz, P. Investigation of corrosion behavior of biodegradable magnesium alloys using an online-micro-flow capillary flow injection inductively coupled plasma mass spectrometry setup with electrochemical control. *Spectrochim. Acta Part B At.*

Spectrosc. **66**, 536–545 (2011).

45. Mennucci, M. M., Aoki, I. V & Vivier, V. Local electrochemical investigation of copper patina. *J. Solid State Electrochem.* 109–116 (2012). doi:10.1007/s10008-010-1290-7
46. Krawiec, H., Vignal, V., Schwarzenboeck, E. & Banas, J. Role of plastic deformation and microstructure in the micro-electrochemical behaviour of Ti – 6Al–4V in sodium chloride solution. *Electrochim. Acta* **104**, 400–406 (2013).

CAPÍTULO 2

Corrosión, herramientas de estudio y prevención

2. Corrosión

Los metales y sus aleaciones juegan un papel preponderante en la industria, debido a sus notables propiedades mecánicas y elevada conducción de calor y electricidad. Sin embargo, los metales y aleaciones son susceptibles a sufrir la corrosión que resulta de su exposición con el medio ambiente. Lo que reduce la vida útil de equipos e infraestructura y aumenta los costos para la industria derivados del reemplazo de piezas o equipos, un problema que puede mitigarse con una evaluación adecuada y/o tratamiento oportuno.

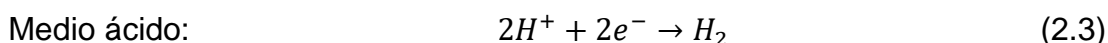
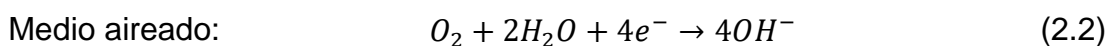
La corrosión se define como la reacción química o electroquímica que sufre un metal o aleación con el medio ambiente y que provoca un deterioro de las propiedades químicas y físicas del metal o aleación¹. La corrosión también puede definirse en términos de la disolución anódica de los metales². En este sentido para que el proceso de corrosión tenga lugar, es necesaria la existencia de un cátodo (donde se llevan a cabo las reacciones de reducción) y un ánodo (donde se llevan a cabo las reacciones de oxidación), ambos (cátodo y ánodo) deben de estar conectados para que exista el intercambio de electrones (e^-).

En la reacción anódica, el metal (Me) actúa como un reactivo², debido a que presenta la pérdida de electrones hacia especies presentes en el medio (oxidación);

siendo la reacción anódica sostenida por el consumo de electrones por parte de la reacción de reducción y que puede ser expresada por la ecuación 2.1:



Dependiendo del medio donde se encuentre el metal, la semirreacciones que pueden llevarse a cabo son (ecuaciones 2.2 y 2.3):



La presencia de otras especies iónicas en el medio que actúan como agentes oxidantes, e.g., Fe^{3+} , Cu^{2+} , contribuyen al consumo de electrones y favorecen el proceso de corrosión¹.

2.1 Tipos de corrosión

Existen diferentes tipos de corrosión reportados en la literatura, sin embargo, en el presente trabajo sólo nos enfocaremos al estudio de la corrosión uniforme y localizada (e.g., picadura y por hendidura).

- **Corrosión Uniforme:** Se caracteriza por la presencia de un adelgazamiento homogéneo (desgaste) a lo largo de la superficie metálica^{1,3}.

- **Corrosión Localizada:** En comparación con la corrosión uniforme, ocurre en sitios específicos de la superficie metálica. Sin embargo, se ha observado que en las inmediaciones del sitio donde ocurre la corrosión localizada tienden a corroerse en menor proporción. La corrosión localizada puede subdividirse en corrosión por picadura, hendidura y filiforme^{1,3}.
- **Corrosión por picadura:** Corresponde a un ataque localizado y se caracteriza por la presencia de pequeños orificios de profundidad variable en la superficie. Este tipo de corrosión es difícil de detectar, debido a que el ataque se lleva a cabo en una zona localizada, que por lo regular no presenta un daño significativo. Por tanto, la pérdida de peso que presenta el material que la posee es mínima, convirtiéndose la corrosión por picadura en una de las causas de la fractura en piezas metálicas, promovida por la presencia de cloruros en el medio¹.

En el mecanismo de corrosión por picadura el interior de la picadura es el ánodo y las superficies circundantes los cátodos, tal como se muestra en la Figura 2.1.

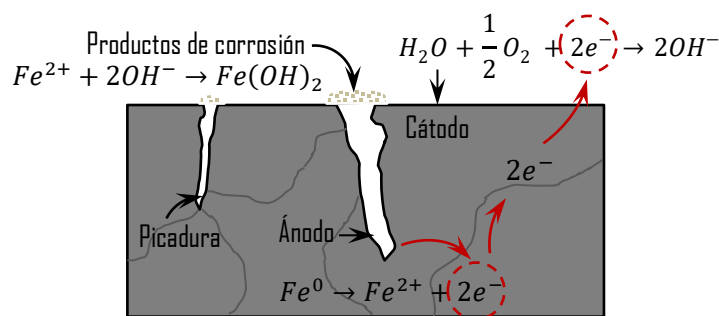


Figura 2.1. Corrosión por picadura en una pieza de acero.

El mecanismo con el que se lleva a cabo el ataque por picadura se divide en cuatro etapas: **Iniciación, propagación, terminación y reiniciación.**

La etapa de **iniciación** ocurre cuando las picaduras aparecen en zonas con imperfecciones e involucran un tiempo de nucleación prolongado. Sin embargo, una vez que aparece la picadura, tiende a propagarse rápidamente. La etapa de **propagación**, es promovida por la diferencia de potencial entre la zona anódica (interior de la picadura) y la zona catódica (superficie circundante). La propagación es acelerada, debido al medio en el interior de la picadura, que tiende ser más agresivo con un pH bajo debido a la hidrólisis. La etapa de **terminación**, se produce debido a la resistencia interna generada por los productos de corrosión o por la formación de una película en el cátodo. La etapa de **reiniciación** aparece cuando la superficie metálica se encuentra en contacto con un nuevo electrolito, que promueve el restablecimiento de las condiciones que iniciaron la picadura.

La corrosión por picadura depende del espesor de la pieza metálica y de la velocidad de penetración. La velocidad de penetración disminuye cuando el número de picaduras es mayor, debido a que las picaduras comparten las zonas catódicas circundantes.

- **Corrosión por ranura o hendidura:** Tiene lugar en zonas de unión de dos materiales, donde el electrolito tiene acceso en la junta, mientras que en el resto de la superficie tiene un acceso restringido. Las hendiduras pueden generarse en una unión metal-metal o pueden formarse bajo depósitos de productos de corrosión o suciedad.

- **Corrosión filiforme:** Este tipo de corrosión localizada ocurre debajo de recubrimientos en un ambiente con humedad elevada (>60%), el ataque resulta en una red fina de productos de corrosión debajo del recubrimiento. En la corrosión filiforme, el inicio del filamento de avance (cabeza) es la zona anódica, la cual posee un pH bajo y una baja concentración de O_2 , en comparación con la zona catódica (resto del filamento) donde hay O_2 disponible debido a una película semipermeable. La corrosión filiforme puede asociarse a la contaminación superficial (partículas sólidas provenientes del medio ambiente o remanentes de metal del procesado). Este tipo de corrosión no es tan severa como las de picadura o hendidura.

2.2 Evaluación de la corrosión

La corrosión puede evaluarse empleando técnicas electroquímicas potencioestáticas o potenciodinámicas que hacen uso de una celda electroquímica típica de tres electrodos enchaquetada, para el control de la temperatura y espacios en la cubierta para incluir un sistema de desaireación, medición de temperatura y accesos para colocar los tres electrodos (Figura 2.2). En las pruebas de corrosión de tamaño convencional se emplean electrodos cuyo tamaño es en el orden de los mm^2 a cm^2 . En consecuencia, la respuesta obtenida corresponde a un promedio de los sucesos superficiales y no es posible discernir entre las distintas contribuciones que se llevan a cabo de forma local (como la corrosión por picadura). Por esta razón, surge el interés de desarrollar nuevas estrategias que permitan estudiar los procesos de corrosión de manera local.

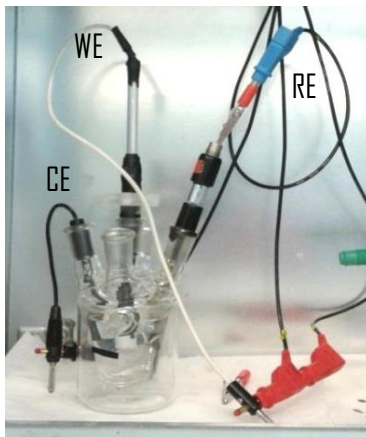


Figura 2.2. Celda de vidrio de tres electrodos (dimensiones estándar).

En la búsqueda de nuevas estrategias de medición, aparecen en escena las llamadas técnicas **locales**⁴ que en conjunto con las convencionales nos proporcionan información relacionada con los distintos procesos que se llevan a cabo en la superficie de estudio. Dentro de este grupo de técnicas se encuentran:

- **Microscopia electroquímica de barrido (SECM)**

Con la técnica de SECM (Figura 2.) puede obtenerse información *in situ* de los procesos locales de corrosión relacionados con la topografía y la actividad electroquímica de una superficie metálica⁵. La técnica consiste en desplazar una sonda de prueba, que debe estar ubicada a una distancia constante en las proximidades de la superficie de estudio. En el interior de la sonda se encuentra un microelectrodo (de radio menor a 25 μ m) a través del cual se hace pasar una corriente para obtener de esta forma respuestas locales de diferentes regiones⁶⁻¹¹.

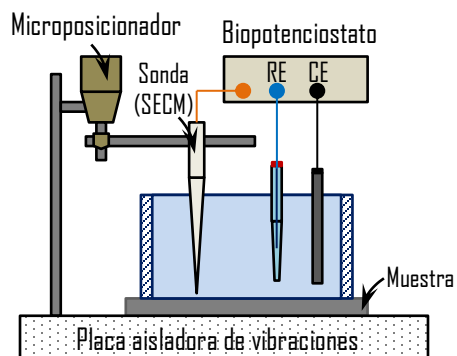


Figura 2.3. Configuración empleada para el SECM⁷.

- **Electrodo vibrante (SVET)**

La técnica del SVET (Figura 2.4) emplea un microelectrodo fijo en el interior de un contenedor lleno de una la solución (electrolito), mientras que un segundo electrodo vibra en el seno de la solución, con el objetivo de medir los gradientes de potencial *in situ*. En una zona anódica el electrodo emitirá una señal mucho mayor que en una zona catódica. El SVET se basa en la detección de campos eléctricos (en el orden de nV) generados en el seno de la disolución debido a la distribución heterogénea de cargas eléctricas e iones¹².

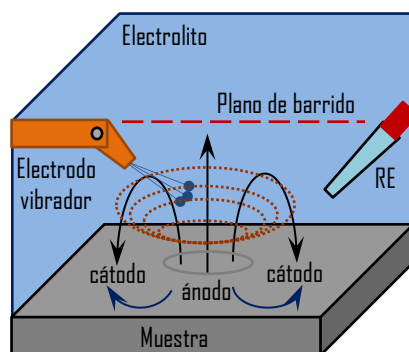


Figura 2.4. Esquematización para la técnica SVET.

- **Técnicas de área pequeña**

Las técnicas de área pequeña se basan en la miniaturización de la celda electroquímica. Para reducir el tamaño de la celda se emplean microelectrodos¹³ (fabricados a partir de alambres embebidos en resina) y la técnica de la microcelda (Figura 2.5), entre otras⁴.

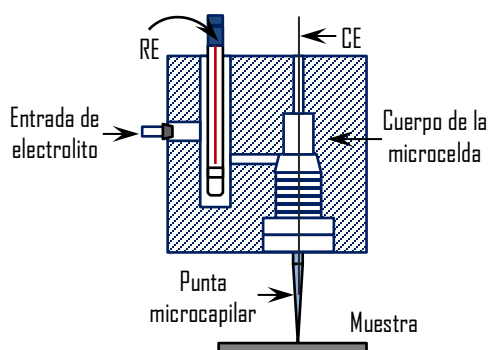


Figura 2.5. Configuración de una microcelda electroquímica.

Una diferencia importante entre el SECM y el SVET con la técnica de la microcelda es que el electrodo de trabajo (WE) no requiere estar sumergido en el electrolito lo cual representa una gran ventaja ya que no se requiere de la fabricación de los WE. Como ha sido mencionado en el Capítulo 1, la única zona humedecida es la comprendida entre la punta microcapilar y el electrodo de trabajo, manteniéndose el resto de la superficie intacta¹⁴.

Con la técnica de la microcelda se pueden aplicar diferentes técnicas electroquímicas, que incluyen las de Polarización potenciodiámica y Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

2.2.1 Polarización potenciodinámica¹

En la polarización potenciodinámica el potencial del electrodo de trabajo (WE) se varía linealmente con respecto al tiempo, mientras se mide su respuesta de corriente. Existen dos formas para determinar la velocidad de corrosión (V_{corr}) a partir de las curvas de polarización, ya sea por extrapolación de Tafel o mediante la resistencia a la polarización (R_p).

- **Extrapolación de Tafel**

La polarización potenciodinámica para determinar la V_{corr} a partir de la extrapolación de Tafel (también llamadas pendientes de Tafel), surge de la ecuación de Butler-Volmer, la cual relaciona la densidad de corriente que pasa a través de la superficie de un electrodo de trabajo (WE) cuando se aplica un sobrepotencial de activación, cuya expresión matemática es representada por la ecuación 2.4.

$$i = i_0 \left[e^{\frac{\vec{\alpha} n F}{RT} \eta} - e^{\frac{\vec{\alpha}' n' F}{RT} \eta} \right] \quad (2.4)$$

Donde i , es la densidad de corriente que fluye debido a la aplicación de un potencial externo, i_0 ; la densidad de corriente de intercambio en el equilibrio, $\vec{\alpha}$; el coeficiente de transferencia para la reacción de reducción, $\vec{\alpha}'$; el coeficiente de transferencia para la reacción de oxidación, F ; la constante de Faraday (96500 C/mol); R es la constante de los gases (8.31 J/K·mol), T ; la temperatura (298 K), η ; el sobrepotencial, n ; el número de electrones involucrados en el proceso anódico y n' ; el número de electrones involucrados en el proceso catódico. Los términos $e^{\frac{\vec{\alpha} n F}{RT}}$ y

$e^{\frac{\bar{\alpha}n'F}{RT}}$ de la expresión 2.4, corresponden a la rama anódica y catódica respectivamente de la curva de polarización.

La aplicación de la ecuación 2.4, requiere de simplificaciones con la finalidad de no involucrar parámetros electroquímicos. Las rectas de Tafel para la rama anódica y catódica están representadas por las ecuaciones 2.5 y 2.6 respectivamente.

- **Rama anódica:** Cuando $\eta \gg \frac{RT}{\bar{\alpha}nF}$; la ecuación de Bulter-Volmer toma la forma de la ecuación 2.5.

$$i = i_{corr} \left[e^{\frac{\bar{\alpha}nF}{RT}\eta} \right]$$

$$\eta_{anódica} = \frac{RT}{\bar{\alpha}nF} \ln \left[\frac{i}{i_0} \right] = \frac{0.059}{\bar{\alpha}n} \log \left[\frac{i}{i_0} \right]$$

$$\eta_{anódica} = -\alpha + b \cdot \log(i) \quad (2.5)$$

- **Rama catódica:** Cuando $\eta \ll \frac{RT}{\bar{\alpha}nF}$; la ecuación de Bulter-Volmer toma la forma de la ecuación 2.6.

$$i = i_{corr} \left[e^{\frac{\bar{\alpha}n'F}{RT}\eta} \right]$$

$$\eta_{anódica} = \frac{RT}{\bar{\alpha}nF} \ln \left[\frac{i}{i_0} \right] = \frac{0.059}{\bar{\alpha}n} \log \left[\frac{i_0}{i} \right]$$

$$\eta_{anódica} = \alpha - b \cdot \log(i) \quad (2.6)$$

La ecuación de Tafel (ecuación 2.7), establece que a sobrepotenciales catódicos elevados el efecto de la reacción anódica es despreciable y viceversa, permitiendo de esta forma simplificar la ecuación de Butler-Volmer y facilitando la determinación de la densidad de corriente de intercambio en equilibrio.

$$|\eta| = \alpha + b \cdot \log(i) \quad (2.7)$$

En la Figura 2.6, se muestra una curva de polarización cuya representación logarítmica nos permite determinar mediante el ajuste lineal de las ramas catódica y anódica las pendientes de Tafel. El ajuste lineal para que se cumplan las ecuaciones 2.8 y 2.9 debe realizarse a sobrepotenciales mayores o menores de 120 mV con respecto al potencial a circuito abierto (OCP), que es cuando se puede despreciar una corriente frente a la otra. De la intersección de ambas pendientes se obtiene la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) y el potencial de corrosión (E_{corr}).

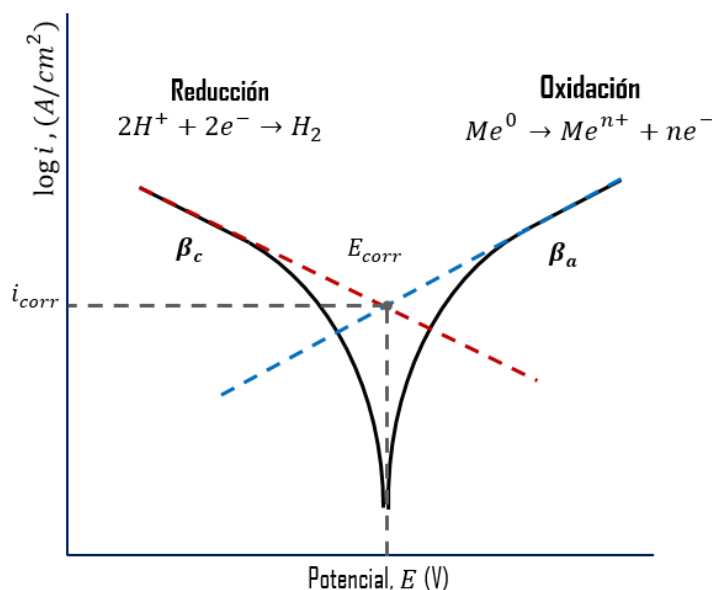


Figura 2.6. Curva de polarización potenciodinámica y el trazado de las rectas de Tafel para la oxidación de un metal (M) en medio ácido.

A partir de la densidad de corriente de intercambio en equilibrio o también llamada densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), se puede determinar la velocidad de corrosión (V_{corr}) empleando la ecuación 2.8, donde la i_{corr} se expresa en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. M es el peso molecular del metal en g/mol, n el número de electrones involucrados en el proceso redox en e^-/mol , ρ la densidad del metal en g/cm^3 y el valor de 0.00327 es un factor de conversión para obtener la V_{corr} en mm/año.

$$V_{corr} = 0.00327 \frac{M \cdot i_{corr}}{n\rho} \quad (2.8)$$

A partir de los datos obtenidos de la curva de polarización potenciodinámica se puede determinar la eficiencia de inhibición de corrosión ($EI\%$)¹⁵, mediante el uso de la ecuación 2.9. Esta expresión considera que la eficiencia de inhibición está directamente relacionada con la disminución de la densidad de corriente de corrosión, debido al bloqueo de los sitios activos.

$$EI(\%) = \left[\frac{i_{corr}^0 - i_{corr}^{inh}}{i_{corr}^0} \right] \cdot 100 \quad (2.9)$$

i_{corr}^0 es la densidad de corriente de corrosión en ausencia de inhibidor o recubrimiento protector y i_{corr}^{inh} es la densidad de corriente de corrosión en presencia del inhibidor (recubrimiento).

- **Resistencia a la polarización (R_p)¹**

La R_p es una técnica potenciodinámica no destructiva basada en la aplicación de pequeños sobrepotenciales de ca. ± 20 mV alrededor del potencial de equilibrio o circuito abierto (OCP). En esta región se tiene un comportamiento lineal entre el

potencial o sobrepotencial y la densidad de corriente como aparece en la Figura 2.7.

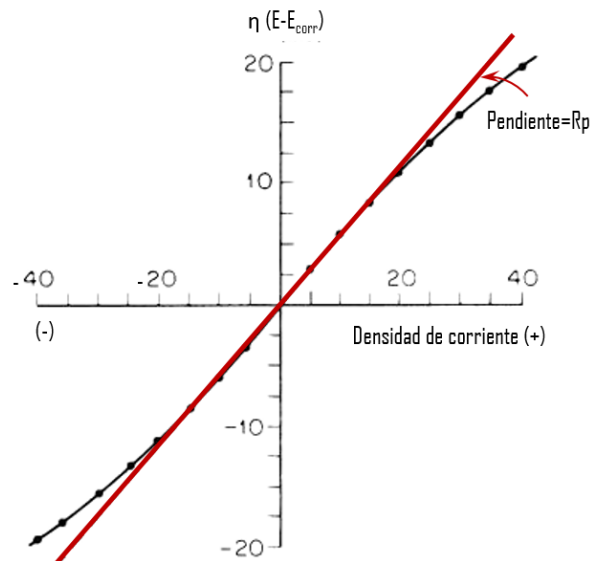


Figura 2.7. Esquematización para determinar la R_p .

La pendiente de la línea tiene unidades de (Ω/cm^2) y corresponde al valor de la resistencia por unidad de área. El cálculo de la densidad de corriente de intercambio o densidad de corrosión, se hace mediante la expresión de Stern-Geary, que relaciona las pendientes de Tafel con R_p y la densidad de corriente de corrosión, según se muestra en la ecuación 10.

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.3 \cdot (\beta_a + \beta_c) \cdot i_{corr}}$$

$$B = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.3 \cdot (\beta_a + \beta_c)}$$

$$R_p = \frac{B}{i_{corr}} \quad (2.10)$$

Una vez calculada la densidad de corrosión por esta metodología, podemos aplicar la ecuación 2.9 para calcular el poder de inhibición, o bien, conocidos los valores de R_p , se puede obtener el valor de la velocidad de corrosión (V_{corr}) y la eficiencia de inhibición de la corrosión mediante la ecuación 2.11 y 2.12^{16,17} respectivamente.

$$V_{corr} = \frac{1}{\frac{B}{i_{corr}}} = \frac{1}{R_p} \quad (2.11)$$

$$EI(\%) = \left[\frac{R_p^{inh} - R_p^0}{R_p^{inh}} \right] \cdot 100 \quad (2.12)$$

De la ecuación 2.12, R_p^{inh} es la resistencia a la polarización, debido a la presencia de un recubrimiento o un inhibidor de la corrosión y R_p^0 es la resistencia a la polarización en ausencia del inhibidor o recubrimiento¹⁸.

2.2.2 Espectroscopia de Impedancia electroquímica (EIS)¹

En la técnica de EIS se estudia la respuesta de los electrodos a señales de potencial alterno de amplitud pequeña a diversas frecuencias (desde MHz hasta μ Hz). La velocidad de corrosión (V_{corr}) puede determinarse a partir de los valores de resistencia a la polarización que se obtiene de los diagramas de Nyquist. Para el análisis de los diagramas de EIS es necesario considerar que la impedancia (Z) es la oposición al paso de la corriente eléctrica (ecuación 2.13).

$$Z = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} \quad (2.13)$$

$$Z = \frac{E \cdot \sin(\omega \cdot t)}{I \cdot \sin(\omega \cdot t + \phi)} = Z_0 \cdot \frac{\sin(\omega \cdot t)}{\sin(\omega \cdot t + \phi)} \quad (2.14)$$

Donde Z es la impedancia del circuito en Ω , $E(\omega)$ el potencial en función de la frecuencia y $I(\omega)$ la corriente en función de la frecuencia ω en A. La corriente resultante tiene la misma frecuencia que el potencial aplicado, pero diferente magnitud y fase (ecuación 2.14), siendo ϕ el ángulo de desfase.

Al aplicar la técnica de EIS se pueden representar los datos de impedancia en dos diagramas, el de Nyquist (Figura 2.8) y el Bode (Figura 2.9). El diagrama de Nyquist es una representación en el plano complejo, debido a que representa la componente imaginaria de la impedancia (Z'') frente a la componente real (Z'). De la parte real Z' se puede determinar la conductancia (G) y de la imaginaria Z'' la capacitancia (C).

- **Diagrama de Nyquist**

Los diagramas de Nyquist representan la parte imaginaria multiplicada por -1, es decir, $(-Z'')$ frente a la parte real Z' . La forma de un diagrama de Nyquist sencillo se muestra en la Figura 2.8 a. Para interpretar estos diagramas, se tiene que conocer el circuito eléctrico que se asemeja a la interfase electrodo/electrolito. En general este circuito suele contener la capacitancia de la doble capa (C_{dl}), la resistencia del electrolito al paso de corriente (R_s) y la resistencia a la transferencia de carga en la superficie característica de un metal (R_{ct}). La representación de este circuito que se conoce con el nombre de circuito de Randles que aparece como Figura 2.8 b. La complejidad del sistema en estudio, tales como: la existencia de difusión o si la muestra es porosa, puede modificar el diagrama de Nyquist.

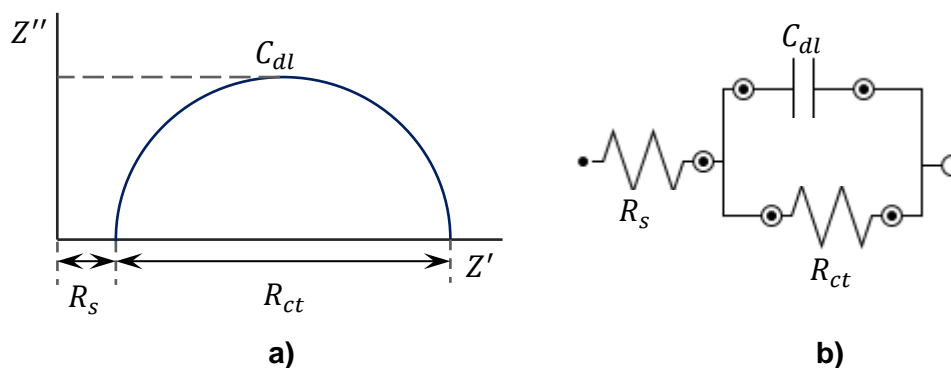


Figura 2.8. a) Diagrama de Nyquist y **b)** el circuito equivalente de Randles.

- **Diagrama de Bode**

En la Figura 2.9, se muestra un diagrama de bode, el cual representa el logaritmo del módulo de la impedancia ($\log |Z|$) y el ángulo de desfase (ϕ) en función del logaritmo de la frecuencia ($\log(\omega)$). A partir de estos diagramas se puede obtener información del comportamiento del sistema en función de la frecuencia.

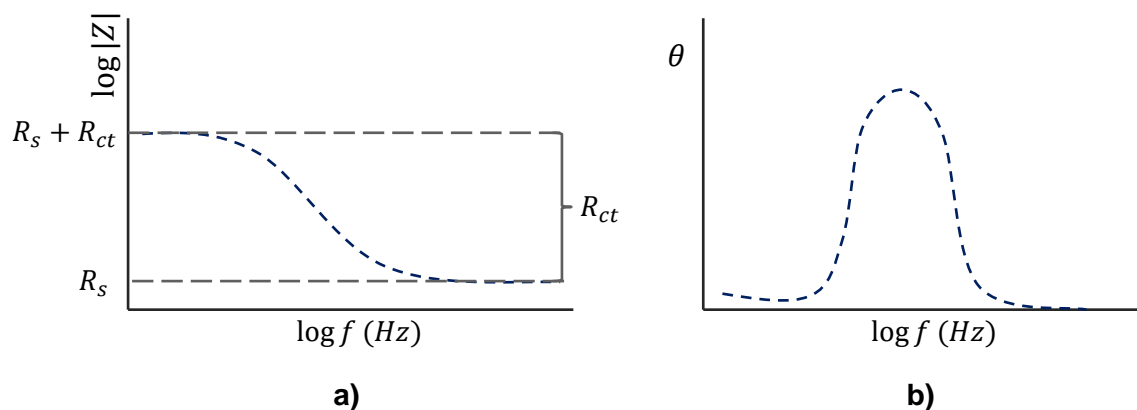


Figura 2.9. a) Diagrama de Bode y **b)** el diagrama de fase para el circuito de Randles.

Los valores de la resistencia del electrolito y de la resistencia a la transferencia de carga son representados en el diagrama de la Figura 2.9 a. Al igual que los

diagramas de Nyquist, los diagramas de bode pueden aumentar su complejidad si lo hace el sistema en estudio.

2.2.3 Método gravimétrico

Además de las pruebas electroquímicas, se puede evaluar la velocidad de corrosión (V_{corr}) a partir del método gravimétrico, también llamado de pérdida de peso. Este método consiste en determinar la diferencia de peso que experimenta un testigo metálico al estar en contacto con un medio corrosivo durante un período de tiempo determinado. Generalmente, la V_{corr} se expresa en miligramos de material perdido por día transcurrido, por el área de material expuesto al medio corrosivo en decímetros cuadrados (*m. d. d*) o en milímetros por año.

2.3 Prevención de la corrosión

No obstante, la corrosión representa un gran problema en la industria, sin embargo, existen métodos para contrarrestar los daños ocasionados por la corrosión.

2.3.1 Inhibidores de corrosión (IC)

Una forma de mitigar los daños ocasionados por la corrosión es el uso de inhibidores de corrosión (IC), las cuales son sustancias que al ser agregadas al medio corrosivo en pequeñas concentraciones (ppm) protegen y/o previenen el ataque ocasionado por el medio¹. Los inhibidores tienen la capacidad de disminuir la velocidad de disolución de un metal que se encuentra en contacto con un medio ácido, debido a

que afectan la cinética de las reacciones electroquímicas que dan lugar al proceso de corrosión.

Entre los IC más usados en la industria se encuentran: los cromatos, nitritos y fosfatos, los cuales aunque presentan eficiencias de inhibición elevadas están clasificados como tóxicos y dañinos para la salud^{19,20}. Por esta razón, en los últimos años ha surgido el interés de desarrollar nuevos inhibidores de corrosión que sean igual de eficientes que los cromatos y nitritos¹, y que al mismo tiempo sean amigables con el medio ambiente. Dentro de esta búsqueda se encuentran los líquidos iónicos (LI's)^{15,17-19,21-31} y los recubrimientos a base de compuestos orgánicos naturales (timol, eugenol, mentol, etc.)³²⁻³⁷.

2.3.1.1 Líquidos iónicos (LI's)

Los LI's son compuestos formados exclusivamente por iones, su molécula está compuesta de un catión y de un anión. El catión suele ser de naturaleza aromática con heteroátomos de nitrógeno, oxígeno y azufre dentro del anillo, así como múltiples enlaces que permiten que la molécula del líquido iónico sea adsorbida en la superficie metálica. Mientras que el anión es poliatómico (puede ser yodo, bromo o cloro, etc.)³⁸. Las propiedades de un líquido iónico dependen tanto del catión como del anión, las cuales pueden modificarse haciendo diferentes combinaciones.

Para que un compuesto sea considerado líquido iónico, éste debe ser líquido a temperaturas moderadas (menor a 100°C). En la Figura 2.10, se muestra la estructura de una molécula de un líquido iónico, derivado de los imidazolios y su interacción con una superficie metálica.

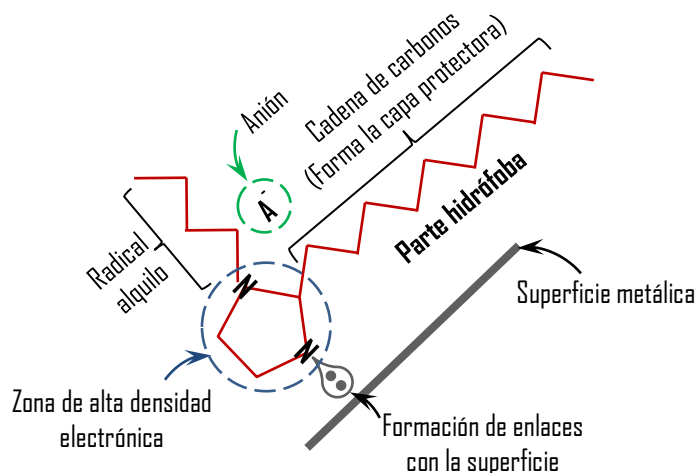


Figura 2.10. Interacción de un líquido iónico (Imidazolina) con la superficie metálica.

2.3.1.1.1 Características generales de los LI's

Los LI's surgieron por la necesidad de reemplazar los solventes orgánicos volátiles^{38,39}. Sin embargo, se observó que los LI's poseen un gran potencial como solventes "verdes"^{21,27}, debido a que presentan baja volatilidad²², no son tóxicos²¹ y además no son inflamables^{22,40}. Tienen un intervalo de estabilidad térmica de 200-500°C²², punto de fusión menor de 100°C y baja presión de vapor (prácticamente insignificante)^{21,23}

Los LI's poseen una mayor densidad que el agua^{39,41}. Sin embargo, ésta puede modificarse al variar la longitud del radical enlazado al anillo aromático. Si se aumenta el número de carbonos del radical, la densidad del líquido iónico disminuirá, por ejemplo, la densidad del cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio es mayor (1.11 g/cm³) que la del cloruro de 1-hexil-3-metilimidazolio (1.041 g/cm³). También, los LI's poseen viscosidades elevadas (entre 10 a 500 centipoise). La viscosidad, al

igual que la densidad, pueden modificarse, debido a que la viscosidad de un líquido iónico aumenta al incrementar el número de carbonos en el radical del catión³⁹.

Los líquidos iónicos poseen un amplio campo de aplicación, ya que pueden actuar como electrolitos en síntesis electroquímicas o como disolventes en electrodeposición de metales⁴², baterías, supercondensadores, entre otras, gracias a su elevada conductividad iónica²³.

2.3.1.1.2 LI's como inhibidores de la corrosión

Dentro de los LI's más estudiados y reportados como inhibidores de corrosión (IC) se encuentran los derivados de imidazolio²⁹, debido a que su acción como inhibidores es atribuida a la interacción del grupo funcional (-C=N-) con la superficie metálica^{19,43}. Además, la electronegatividad del nitrógeno dentro del anillo aromático, permite la formación de una película de moléculas orientadas por la zona con mayor densidad electrónica en la superficie metálica evitando las reacciones que inician el proceso de corrosión.

Un líquido iónico que actúa como inhibidor, se adsorbe en la superficie metálica a través de los triples enlaces de los heteroátomos (nitrógeno, oxígeno, fosforo y sulfuro) o del anillo aromático del catión. Sin embargo, la adsorción de las moléculas orgánicas sobre la superficie metálica depende en gran medida de la estructura molecular del compuesto orgánico, la densidad de carga en la superficie y del potencial de carga cero de los metales^{17,19,21}.

Una de las ventajas que poseen los líquidos iónicos derivados de imidazolios como inhibidores, es que la eficiencia de inhibición ($EI\%$) se puede incrementar modificando la longitud de la cadena del radical alquilo enlazado al nitrógeno del anillo aromático del catión⁴³.

Estudios previos han demostrado que los líquidos iónicos poseen características que los convierten en una posible herramienta para reemplazar algunos de los inhibidores comúnmente usados, siendo respaldado por sus elevadas eficiencias de inhibición reportadas^{16,20–23,25,27,29–31,40,43–46}.

Dentro de los estudios reportados, se encuentra el realizado por K.F. Khaled¹⁵ *et al.* (2003), los cuales evaluaron diferentes moléculas de líquidos iónicos derivados de benximidazolio empleando como electrodo de trabajo (WE) acero (99.9% de pureza). Sin embargo, el único inhibidor que presentó eficiencia elevada (78%) fue 2-aminobenziimidazolio con una concentración de 5×10^{-2} M en HCl 1 M.

Además, F. Bentiss, *et al.*⁴⁴ (2005), evaluaron acero dulce en presencia de HCl 1 M y bromuro de 2,5-bis(*n*-tietil)-1,3,4-tiadiazol (siendo *n* igual a 2 (2-TTH) ó 3 (3-TTH)) con una concentración de 1.5×10^{-4} M. La eficiencia de inhibición obtenida fue de 94 y 97% para 2-TTH y 3-TTH respectivamente.

En el grupo de investigación de N. Likhanova *et al.*²⁴ (2011), evaluaron la eficiencia de compuesto hexafluorofosfato de 1-vinil-3-imidazolio ($VImC_xPF_6$), siendo $x=4, 8, 12, 18$ y 22 , con una concentración de 100 ppm en presencia de HCl 0.1 M para acero dulce. Mediante pruebas de pérdida de peso encontró que para ($VImC_4PF_6$) se tiene una eficiencia de 85%, ($VImC_8PF_6$) de 88%, ($VImC_{12}PF_6$) de 97%, ($VImC_{18}PF_6$) de 95% y ($VImC_{22}PF_6$) de 91%.

Lozano *et al.*¹⁷ (2014), estudiaron el desempeño de dos LI's con estructuras voluminosas para proteger acero de ductos API 5L X52 empleando como medio corrosivo HCl 1 M y H₂SO₄ 1 M. Se emplearon soluciones con una concentración de 100ppm de acetato de 1,3-dibencilimidazolio (DBImA) y dodecanoato de 1,3-dibencilimidazolio (DBImL). Ambos inhibidores (DBImA y DBImL) presentaron elevadas eficiencias de inhibición, siendo de 82 y 88% respectivamente para el medio con HCl. Sin embargo, el desempeño de ambos inhibidores en presencia de H₂SO₄ 1 M fue prácticamente despreciable (10 y 30% respectivamente).

El gran volumen de trabajos que reportan el uso de líquidos iónicos para la protección de corrosión de metales y su efectividad, demuestran que estos compuestos pueden constituirse como una familia de compuestos ampliamente utilizados como inhibidores de corrosión eficientes.

2.3.1.1.3 Isotermas de adsorción

Los LI's que actúan como inhibidores de corrosión (IC) se adsorben en la superficie metálica y protegen el metal base. Por esta razón, es necesario determinar si su adsorción es física o química mediante el uso de las isotermas de adsorción, dentro de las cuales se encuentran las propuestas por Langmuir, Temkin, Frumkin y Freundlich²⁴.

- **Isoterma de Langmuir**

La isoterma de Langmuir es un modelo de adsorción para describir el equilibrio de una especie sobre una superficie. Determina la capacidad máxima de adsorción de

una especie en la superficie (en este caso, la superficie metálica). La isoterma de Langmuir considera que el proceso de adsorción se lleva a cabo a temperatura constante. Considera además que la adsorción es localizada, es decir, solamente una molécula de inhibidor es capaz de adsorberse por cada sitio activo de la superficie, formando una monocapa completa cuando se alcanza la adsorción máxima. Para dar lugar a la formación de la monocapa, se considera que la superficie es homogénea y que cada sitio de adsorción puede adherir sólo una molécula de adsorbato. El modelo de Langmuir supone que no existe interacción entre las moléculas adsorbidas y que, por lo tanto, la energía de adsorción es la misma para todos los sitios de adsorción.

- **Isoterma de Temkin**

La isoterma de Temkin se deriva de la isoterma de Langmuir. Sin embargo, considera que la energía de adsorción decrece linealmente al aumentar la superficie que se recubre. En el modelo de Temkin el calor de adsorción disminuye linealmente en todas las capas del adsorbente, debido a las posibles interacciones del adsorbato-adsorbente. Además, supone que la adsorción es uniforme sobre toda la superficie de estudio.

- **Isoterma de Frumkin**

El modelo de isoterma de Frumkin es una extensión de la isoterma de Langmuir, pero toma en cuenta la existencia de interacciones entre moléculas (especies) que pueden adsorberse en la superficie de estudio y cómo éstas afectan la adsorción por repulsión o atracción de las moléculas.

- **Isoterma de Freundlich**

La isoterma de Freundlich parte del hecho de que el proceso de adsorción se lleva a cabo en capas múltiples y temperatura constante sobre una superficie heterogénea, es decir, sobre una superficie rugosa (microporosa), por lo tanto, no supone la formación de una monocapa como Langmuir.

El modelo de Freundlich toma en cuenta que una intensidad de adsorción mayor a uno ($n > 1$) indica que se tiene una adsorción favorable que permite la formación de múltiples capas, en caso contrario, si la intensidad de adsorción es menor a uno ($n < 1$), que la adsorción no puede llevarse a cabo. El cumplimiento de la ecuación de Freundlich implica que la superficie no alcanza un recubrimiento máximo y que la energía de adsorción decrece exponencialmente al aumentar la superficie recubierta.

Las ecuaciones que rigen las isotermas antes mencionadas se resumen a continuación²⁶:

Isoterma	Ecuación	Ecuación linealizada	
Langmuir ²¹	$K_{ad}C = \frac{\theta}{1 - \theta}$	$\frac{C}{\theta} = C + \frac{1}{K_{ad}}$	(2.15)
Temkin	$K_{ad}C = e^{f\theta}$	$\ln C = f\theta - \ln K_{ad}$	(2.16)
Frumkin	$K_{ad}C = \left(\frac{\theta}{1 - \theta}\right) e^{f\theta}$	$\ln \left[C \left(\frac{\theta}{1 - \theta} \right) \right] = f\theta - \ln K_{ad}$	(2.17)
Freundlich	$K_{ad}C^{1/n} = \theta$	$\ln C = n \ln \theta - n \ln K_{ad}$	(2.18)

En donde K_{ad} es la constante de equilibrio de adsorción, C la concentración de inhibidor en el medio, f una constante de interacción molecular (cuando $f < 0$ la fuerza es repulsiva y cuando $f > 0$, la fuerza es de atracción entre moléculas adsorbidas), θ es el grado de cobertura superficial del inhibidor y n un parámetro del adsorbente para una temperatura en particular, donde $n > 1$.

En la búsqueda de la isoterma de adsorción que represente adecuadamente un sistema, se supone que el proceso de corrosión es uniforme en todo el electrodo de trabajo, es por ello, que la velocidad de corrosión (V_{corr}) para las muestras que contengan inhibidor deberá ser igual al número de especies activas que permanecen sin bloquear después de que se lleva a cabo la adsorción de la molécula del inhibidor en cuestión.

El grado de cobertura (θ) puede determinarse a partir de la ecuación 2.29¹⁸, donde i_{corr}^0 y i_{corr}^{inh} son los valores de la densidad de corriente de corrosión en ausencia y presencia de inhibidor respectivamente.

$$\theta = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}^{inh}}{i_{corr}^0} \quad (2.19)$$

Con el valor de K_{ad} se puede determinar el valor de la energía libre de adsorción, ΔG_{ads}^0 (ecuación 2.20)^{17,21,24}, siendo R la constante de los gases (8.314 J/mol K), T la temperatura (K) y 55.5 es la concentración molar de agua en la disolución.

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln[55.5 \cdot K_{ad}] \quad (2.20)$$

Una vez conocido el valor de ΔG_{ads}^0 . Es posible determinar el tipo de adsorción física o química de las moléculas adsorbidas sobre el metal. En la Tabla 2.1 se muestran los valores característicos.

Tabla 2.1. Características de los tipos de adsorción²⁵.

ADSORCIÓN	
Física o Fisorción	Química o Químisorción
$ \Delta G_{ads}^0 $ menores o cercanas a 20 KJ/mol ¹⁷ Interacciones débiles entre el adsorbato/adsorbente del tipo Van der Waals, dipolo-dipolo, puentes de hidrógeno. Formación de una o múltiples capas Adsorción reversible	$ \Delta G_{ads}^0 $ mayores de 40KJ/mol ¹⁷ Resulta de compartir o transferir electrones de las moléculas con la superficie del metal, formando enlaces fuertes de tipo covalente que originan la formación de un nuevo compuesto. Formación de una sola capa. Generalmente irreversible.

2.3.1.2 Recubrimientos a base de compuestos orgánicos

Debido a que los aceites esenciales extraídos de plantas aromáticas como el orégano, tomillo, canela, clavo de olor, etc., poseen propiedades antibacteriales, insecticidas, fungicidas y anticorrosivas, además de su baja toxicidad, pueden ser candidatos apropiados para ser utilizados como inhibidores de corrosión (IC).

Una forma de proteger las superficies metálicas del medio corrosivo consiste en la fabricación de un recubrimiento empelando los compuestos orgánicos a base de aceites esenciales. Estos recubrimientos son capaces de proteger la superficie metálica debido a que actúan como barrera que evita el contacto directo del metal con el medio corrosivo, evitando las reacciones que dan lugar al proceso de corrosión.

Los recubrimientos pueden prepararse a través de varios métodos. Por ejemplo, mediante el depósito directo del aceite esencial sobre la superficie metálica.

Aunque existe un método novedoso el cual consiste en realizar el depósito mediante la técnica de anclaje asistido por plasma⁴⁷.

Los compuestos orgánicos aportan a las piezas metálicas resistencia a la corrosión, debido a que presentan eficiencias de inhibición elevadas. Es por esta razón, que existen diversos estudios donde reportan el uso de compuestos orgánicos como inhibidores de corrosión. Por ejemplo, en el estudio realizado por E. Chaieb, *et al.*³³ se evaluaron dos compuestos, el eugenol (*Eug*) y su derivado acetil eugenol (*AcEug*) como inhibidores de corrosión para acero, con una concentración de 0.173 g/L, usando HCl 1 M como medio corrosivo. Mediante pruebas de pérdida de peso se encontró que los compuestos (*Eug* y *AcEug*) actúan como inhibidores de tipo mixto y que se adsorben físicamente sobre la superficie metálica. Se encontró además que la eficiencia de inhibición se incrementaba al aumentar la concentración de éstos en el medio. Sin embargo, la eficiencia de inhibición fue mayor para el *AcEug* que para el *Eug*, siendo de 91 y 80%, respectivamente.

Otro estudio fue realizado por M. Abdallah, *et al.*³² (2014), quienes evaluaron diferentes aceites naturales (aceite de sésamo, berro, germen de trigo, almendras) con una concentración de 150 ppm como barreras protectoras para electrodos de níquel en presencia de NaOH con una concentración de 1×10^{-2} M. Las eficiencias obtenidas indicaron que el aceite de sésamo actúa como inhibidor de corrosión, debido a que se obtuvo una eficiencia del 72%. Mientras que el aceite de almendras fue el que presentó la eficiencia de inhibición más baja (56%).

Un estudio más reciente fue el realizado por E. El ouariachi, *et al.*³⁴ (2015), en donde se estudió la *Ptychotis verticillata* como inhibidor de corrosión para acero dulce en presencia de HCl 1 M y mediante pruebas de EIS. La *Ptychotis verticillata* fue extraída bajo condiciones de reflujo (proceso de hidrodestilación) empleando

diferentes solventes (éter dietílico y acetato de etilo) con una relación de 3:20 mL. La eficiencia máxima obtenida fue del 86% con una concentración de 0.5 g/L.

Debido a que los líquidos iónicos y algunos compuestos extraídos de plantas poseen elevadas eficiencias de inhibición de corrosión y son amigables con el medio ambiente, pueden ser usados como una alternativa para reemplazar algunos inhibidores de corrosión que son altamente tóxicos. En la presente tesis, se evaluaron cuatro líquidos iónicos derivados de imidazolio y una serie de recubrimientos a base de eugenol mediante la técnica de la microcelda, cuyos resultados se muestran en los Capítulos 5 y 6, respectivamente.

BIBLIOGRAFÍA

1. Jones, D. A. *Principles and Prevention of Corrosion*. (Prentice Hall Upper Saddle River, NJ, 1996).
2. Flemming, H.-C., Sriyutha Murthy, P., Venkatesan, R., Cooksey, K. E. *Marine and Industrial Biofouling-Springer Series on Biofilms*. (Springer, 2009). doi:10.1007/978-3-540-69796-1
3. NACE INTERNATIONAL THE CORROSION. Curso de Corrosión Básica. *Electroquímica Capítulo 2*, 35 (2004).
4. Andreatta, F. & Fedrizzi, L. The use of the electrochemical micro-cell for the investigation of corrosion phenomena. *Electrochim. Acta* **203**, 337–349 (2016).
5. Spaine, T. W. & Baur, J. E. A positionable microcell for electrochemistry and scanning electrochemical microscopy in subnanoliter volumes. *Anal. Chem.* **73**, 930–938 (2001).
6. Edwards, M. a, Martin, S., Whitworth, A. L., Macpherson, J. V & Unwin, P. R. Scanning electrochemical microscopy: principles and applications to biophysical systems. *Physiol. Meas.* **27**, R63–R108 (2006).
7. González-García, Y, Santana, J. J., González-Guzmán, J, Izquierdo, J, González, S, Souto, R. M. Scanning electrochemical microscopy for the investigation of localized degradation processes in coated metals. *Prog. Org. Coatings* **69**, 110–117 (2010).
8. Rooney, M. B., Coomber, D. C. & Bond, A. M. Achievement of Near-Reversible Behavior for the $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ Redox Couple Using Cyclic Voltammetry at Glassy Carbon , Gold , and Platinum Macrodisk Electrodes in the Absence of

Added Supporting Electrolyte. *Anal. Chem.* **72**, 3486–3491 (2000).

9. Santana, J. J., González, S., Izquierdo, J. & Souto, R. M. Usos de la microscopía electroquímica de barrido (SECM) para la investigación de procesos localizados de corrosión. 44–49 (2011).
10. Sun, P., Laforge, F. O. & Mirkin, M. V. Scanning electrochemical microscopy in the 21st century. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 802–823 (2007).
11. Zoski, C. G. Review—Advances in Scanning Electrochemical Microscopy (SECM). *J. Electrochem. Soc.* **163**, 3088–3100 (2016).
12. Krawiec, H., Vignal, V. & Oltra, R. Use of the electrochemical microcell technique and the SVET for monitoring pitting corrosion at MnS inclusions. *Electrochem. commun.* **6**, 655–660 (2004).
13. Yáñez, Paloma, Pingarrón, J. *Microelectrodos: Nuevas posibilidades de la Electroquímica analítica*. (Departamento de Química Analítica. Facultad de Ciencias Químicas, 2001).
14. Lohrengel, M. M., Rosenkranz, C., Klüppel, I., Moehring, A., Bettermann, H., den Bossche, B. & Deconinck, J. A new microcell or microreactor for material surface investigations at large current densities. *Electrochim. Acta* **49**, 2863–2870 (2004).
15. Khaled, K. F. The inhibition of benzimidazole derivatives on corrosion of iron in 1 M HCl solutions. *Electrochim. Acta* **48**, 2493–2503 (2003).
16. Zhang, Q. & Hua, Y. Corrosion inhibition of aluminum in hydrochloric acid solution by alkylimidazolium ionic liquids. *Mater. Chem. Phys.* **119**, 57–64 (2010).
17. Lozano, I., Mazario, E., Olivares-Xometl, C. O., Likhanova, N. V. & Herrasti, P. Corrosion behaviour of API 5L X52 steel in HCl and H₂SO₄ media in the presence of 1,3-dibencilimidazolio acetate and 1,3-dibencilimidazolio

- dodecanoate ionic liquids as inhibitors. *Mater. Chem. Phys.* **147**, 191–197 (2014).
18. Likhanova, Natalya V., Domínguez-Aguilar, M. A. & Olivares-Xometl, O., Nava-Entzana, N., Arce, E., Dorantes, H. The effect of ionic liquids with imidazolium and pyridinium cations on the corrosion inhibition of mild steel in acidic environment. *Corros. Sci.* **52**, 2088–2097 (2010).
 19. Ibrahim, M. A. M., Messali, Mouslim, Moussa, Ziad, Alzahrani, Abdullah Y., Alamry, Saleh N. & Hammouti, B. Corrosion Inhibition of Carbon Steel by Imidazolium and Pyridinium Cation Ionic Liquids in Acidic Environment. *Port. Electrochim. Acta* **6**, 375–389 (2011).
 20. Sekine, Isao, Yoshirou, Nakahata, Tanabe, H. The corrosion inhibition of mild steel by ascorbic and folic acids. *Corros. Sci.* **28**, 987–1001 (1988).
 21. Ashassi-Sorkhabi, H. & Es'haghi, M. Corrosion inhibition of mild steel in acidic media by [BMIm]Br Ionic liquid. *Mater. Chem. Phys.* **114**, 267–271 (2009).
 22. Cai, M., Liang, Y., Zhou, F. & Liu, W. Anticorrosion imidazolium ionic liquids as the additive in poly (ethylene glycol) for steel/Cu-Sn alloy contacts. *Faraday Discuss.* **156**, 147–157 (2012).
 23. Caporali, S., Fossati, A., Lavacchi, A., Perissi, I., Tolstogouzov, A. & Bardi, U. Aluminium electroplated from ionic liquids as protective coating against steel corrosion. *Corros. Sci.* **50**, 534–539 (2008).
 24. Likhanova, Natalva. V, Olivares-Xometl, O., Guzmán-Lucero, D., Domínguez-Aguilar, M. A., Nava, N., Corrales-Luna, M. & Mendoza, M. C. Corrosion Inhibition of Carbon Steel in Acidic Environment by Hexafluorophosphate as Anion. *Int. J. Electrochem. Sci.* 4514–4536 (2011). doi:10.4152/pea.201106375
 25. Lin, P.-C., Sun, I.-W., Chang, J.-K., Su, C.-J. & Lin, J.-C. Corrosion characteristics of nickel, copper, and stainless steel in a Lewis neutral

- chloroaluminate ionic liquid. *Corros. Sci.* **53**, 4318–4323 (2011).
26. Morales, A. G. R. Effect of an Imidazoline [IM-NH17] on the Corrosion Process of API 5L-X52 Steel Exposed in Acidified Brines. *R/IIT* 363–372 (2009).
 27. Olivares-Xometl, O., López-Aguilar, C., Herrasti-González, P., Likhanova, N. V, Lijanova, I., Martinez-Palou, R. & Rivera-Márquez, J. A. Adsorption and corrosion inhibition performance by three new ionic liquids on API 5L X52 steel surface in acid media. *Ind. Eng. Chem. Res.* **53**, 9534–9543 (2014).
 28. Quraishi, M. A., Rafiquee, M. Z. A., Khan, Sadaf, Saxena, N. Corrosion inhibition of aluminium in acid solutions by some imidazoline derivatives. *J. Appl. Electrochem.* **37**, 1153–1162 (2007).
 29. Scendo, M. & Uznanska, J. The effect of ionic liquids on the corrosion inhibition of copper in acidic chloride solutions. *Int. J. Corros.* **2011**, 1–13 (2011).
 30. Trombetta, F., de Souza, R. F. & de Souza, M. O. Borges, C., B., Panno, N. F., Martini, E. M. A. Stability of aluminium in 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid and ethylene glycol mixtures. *Corros. Sci.* **53**, 51–58 (2011).
 31. Tseng, Chien-Hsiung., Chang, Jeng-Kuei, Chen, J.-R. & Tsai, W. T., Deng, Ming-Jay, Sun, I.-W. Corrosion behaviors of materials in aluminum chloride – 1-ethyl-3- methylimidazolium chloride ionic liquid. *Electrochem. commun.* **12**, 1091–1094 (2010).
 32. Abdallah, M., Zaafarany, I. A., Abd El Wanees, S. & Assi, R. Corrosion behavior of nickel electrode in NaOH solution and its inhibition by some natural oils. *Int. J. Electrochem. Sci.* **9**, 1071–1086 (2014).
 33. Chaieb, E., Bouyanzer, A., Hammouti, B., Benkaddour, M. Inhibition of the corrosion of steel in 1M HCl by eugenol derivatives. *Appl. Surf. Sci.* **246**, 199–206 (2005).

34. El Ouariachi, E., Bouyanzer, A., Salghi, R., Hammouti, B., Desjobert, J. M., Costa, J., Paolini, J., Majidi, L. Inhibition of corrosion of mild steel in 1 M HCl by the essential oil or solvent extracts of *Ptychotis verticillata*. *Res. Chem. Intermed.* **41**, 935–946 (2015).
35. Hnini, K., Fadel, S., El Mhammedi, M. A., Chtaini, A. & Rakib, E. M. The inhibition effect of heterocyclic compounds towards the corrosion of iron in phosphoric media. *Leonardo Electron. J. Pract. Technol.* **7**, 1–14 (2008).
36. Ibrahim, T., Alayan, H. & Al Mowaqet, Y. The effect of Thyme leaves extract on corrosion of mild steel in HCl. *Prog. Org. Coatings* **75**, 456–462 (2012).
37. Raja, P. B. & Sethuraman, M. G. Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media-A review. *Mater. Lett.* **62**, 113–116 (2008).
38. Garcia Bernal, E, De Los Rios A., P., Hernandez F., J., Larrosa-Guerrero, A., Ginestá, A., Sánchez, S., Lozano L., J. Aplicaciones de los líquidos iónicos en la industria química. *Jornadas Introd. a la invetigacion la UPCT* 66–68 (2011).
39. Romero S., A. Líquidos Iónicos a Temperatura Ambiente: Un Nuevo Medio para las Reacciones Químicas. *Rev. Real Acad. Ciencias Exactas, Físicas y Nat.* **102**, 79–90 (2008).
40. Cai, M., Liang, Y., Zhou, F. & Liu, W. Tribological properties of novel imidazolium ionic liquids bearing benzotriazole group as the antiwear/anticorrosion additive in poly (ethylene glycol) and polyurea grease for steel/steel contacts. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3**, 4580–4592 (2011).
41. Wilkes, J. S. Properties of ionic liquid solvents for catalysis. *J. Mol. Catal. A Chem.* **214**, 11–17 (2004).
42. Yue, G., Lu, X., Zhu, Y., Zhang, X. & Zhang, S. Surface morphology, crystal structure and orientation of aluminium coatings electrodeposited on mild steel in ionic liquid. *Chem. Eng. J.* **147**, 79–86 (2009).

43. Zhang, Q. B. & Hua, Y. X. Corrosion inhibition of mild steel by alkylimidazolium ionic liquids in hydrochloric acid. *Electrochim. Acta* **54**, 1881–1887 (2009).
44. Bentiss, F., Lebrini, M., Lagrenée, M. Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel/2,5-bis(n-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles/hydrochloric acid system. *Corros. Sci.* 2915–2931 (2005). doi:10.1016/j.corsci.2005.05.034
45. Sherif, E. M., Erasmus, R. M. & Comins, J. D. Inhibition of copper corrosion in acidic chloride pickling solutions by 5- (3-aminophenyl) -tetrazole as a corrosion inhibitor. *Corros. Sci.* **50**, 3439–3445 (2008).
46. Olivares-Xometl, O., Likhanova, Natalya V., Nava, N., Cabral Prieto, A., Lijanova, I., V., Escobedo-Morales, A., López-Aguilar, C. Thiadiazoles as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in H₂SO₄ Solutions. *Int. J. Electrochem. Sci.* **8**, 735–752 (2013).
47. Castañeda, I. Síntesis de recubrimientos con propiedades anticorrosivas a partir de compuestos naturales mediante el uso de plasmas de radio frecuencia. (Universidad de Guadalajara, 2013).

CAPÍTULO 3

Diseño y construcción de una microcelda electroquímica de flujo de electrolito.

3. Diseño de la microcelda electroquímica de flujo

En esta sección se aborda el diseño y construcción de una microcelda electroquímica de flujo, que trata de subsanar algunas de las desventajas identificadas para este tipo de microceldas reportadas en la literatura. El objetivo final es emplear la microcelda en flujo al estudio de la corrosión de superficies de acero y cobre en presencia de diferentes inhibidores de corrosión a base de líquidos iónicos y aceites naturales.

Algunas de las innovaciones en el diseño de la microcelda propuesta incluyen:

- El uso de un tubo capilar flexible en el interior de la punta microcapilar para evitar estancamiento del electrolito en las inmediaciones de la superficie de estudio. La efectividad del proceso se comprobó mediante el uso de simulaciones con elemento finito en el ambiente que provee el software comercial COMSOL^{1,4,5}.
- El electrodo de referencia, RE se colocó directamente en el cuerpo de la microcelda a diferencia de las configuraciones reportadas en la literatura en las que el RE es colocado en un contenedor separado de la zona de medición^{1-3,6-13}, incrementando la resistencia óhmica¹⁴. De igual forma el

contra electrodo (CE) fue introducido en el cuerpo de la microcelda, hasta llegar a la punta, ubicándolo en las proximidades del electrodo de trabajo (WE)¹⁵.

- En el presente trabajo se optó por usar micropipetas de plástico en la configuración de la microcelda, en lugar de los microcapilares de vidrio borosilicato. En esta configuración la micropipeta de polipropileno no requirió del uso de la junta de silicón lo que reduce el tiempo de experimentación. Las puntas de micropipeta tienen áreas de trabajo estandarizadas, cuyo diámetro varía entre 300 a 600 μm . Además de contarse con la posibilidad de disminuir el diámetro de las puntas hasta los 100 μm utilizando alambres como plantilla. Las puntas plásticas tienen más resistencia que las puntas microcapilares de vidrio, lo que facilitó el sellado con la superficie de trabajo y disminuyó la posibilidad de fuga de electrolito.

El diseño resultante propuesto se encuentra esquematizado en la Figura 3.1.

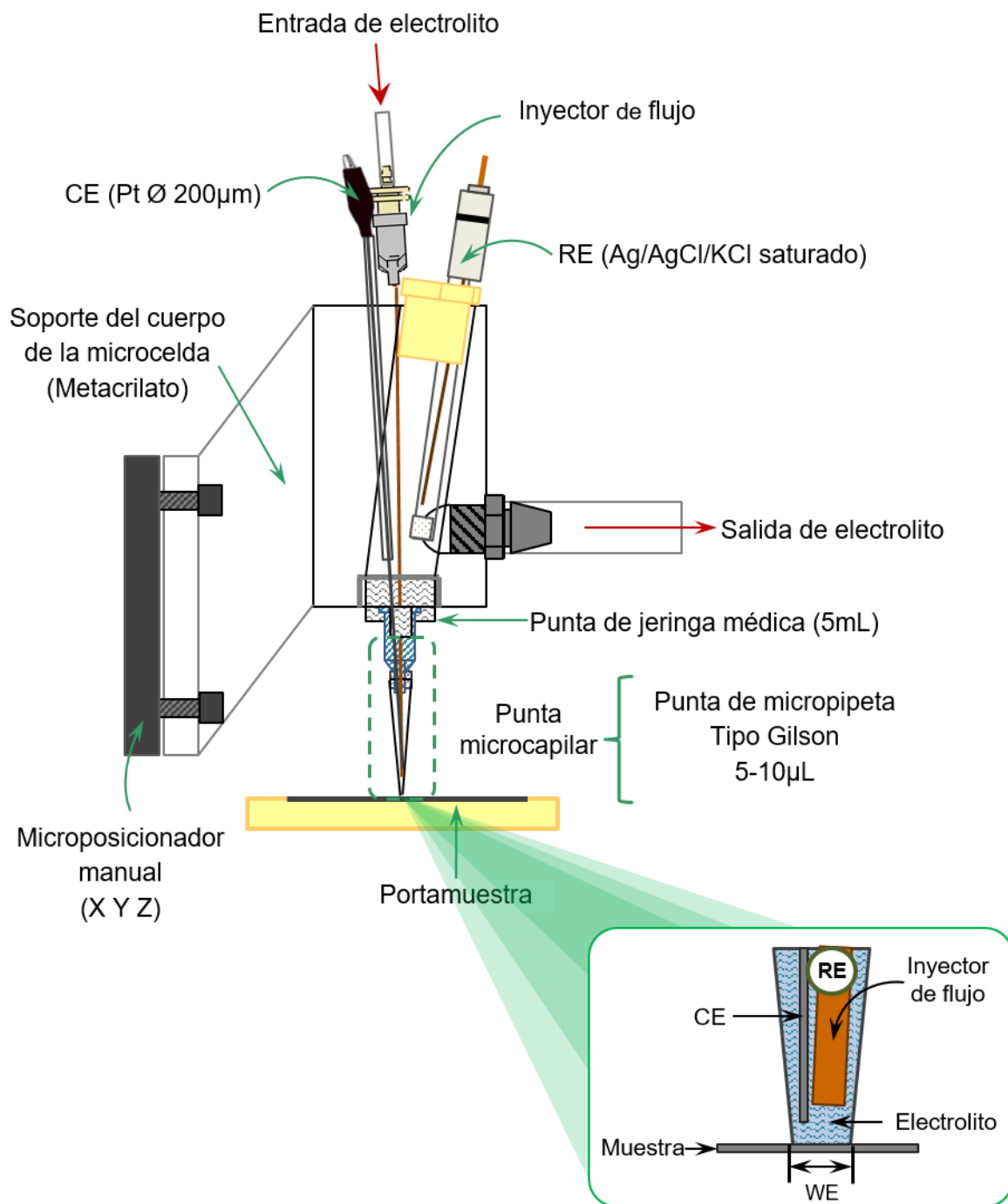


Figura 3.1. Diseño propuesto para la microcelda electroquímica de flujo de electrolito.

3.1 Construcción de la microcelda electroquímica de flujo

En esta sección se describe las partes del cuerpo de la microcelda, incluidos los materiales de construcción utilizados. Los planos de construcción y especificaciones de diseño se reportan en el Apéndice I de la tesis.

El cuerpo de la microcelda fue construido en una sola pieza de metacrilato traslucido (3 cm x 2.5 cm x 5 cm), para facilitar el monitoreo del experimento, por ejemplo, la formación y la liberación de burbujas que puedan alterar las mediciones. Este tipo de material facilita el armado de la microcelda al permitir la ubicación visual de otros componentes, por ejemplo, CE, RE y el inyector de flujo.

En el interior del cuerpo de la microcelda existen tres contenedores, cuya función es brindar soporte al RE (Ag/AgCl/KCl saturado, marca CH Instruments, Inc.), CE (alambre de platino recocido de 200 μm de diámetro; \emptyset) y al inyector de flujo (tubo capilar flexible de sílice fundida recubierto de poliimida, marca Warner Instruments). En la Figura 3.2 a, se muestra una vista superior del cuerpo de la microcelda, donde el orificio asignado como **A** corresponde al soporte del inyector de flujo, **B** para el CE y **C** para el RE. En el orificio **C**, se colocó un tapón perforado para sujetar al RE.

En la parte lateral y junto al contenedor del RE, se encuentra un orificio roscado, en el cual se colocó un adaptador tipo espiga de PVC (9 mm de diámetro externo), cuya función es permitir la salida de electrolito del interior del cuerpo de la microcelda.

La conexión para la punta microcapilar se encuentra en la parte inferior del cuerpo de la microcelda (Figura 3.2 b), donde se hizo uso de un conector tipo Luer lock (el cual proviene de una jeringa médica de 5 mL de capacidad, marca DL), esto permite el fácil intercambio de las puntas.

Para brindar mayor estabilidad y evitar vibraciones durante el desplazamiento del cuerpo de la microcelda sobre la superficie de estudio, se realizó una conexión directa con el microposicionador manual. Dicha conexión, consistió en una placa de metacrilato (45 mm x 41.2 mm) con cuatro orificios que permitieron fijar el cuerpo de la microcelda a la base móvil del microposicionador. La placa a su vez se encuentra conectada a un brazo unido con el cuerpo de la microcelda, tal como se muestra en la Figura 3.2 b.

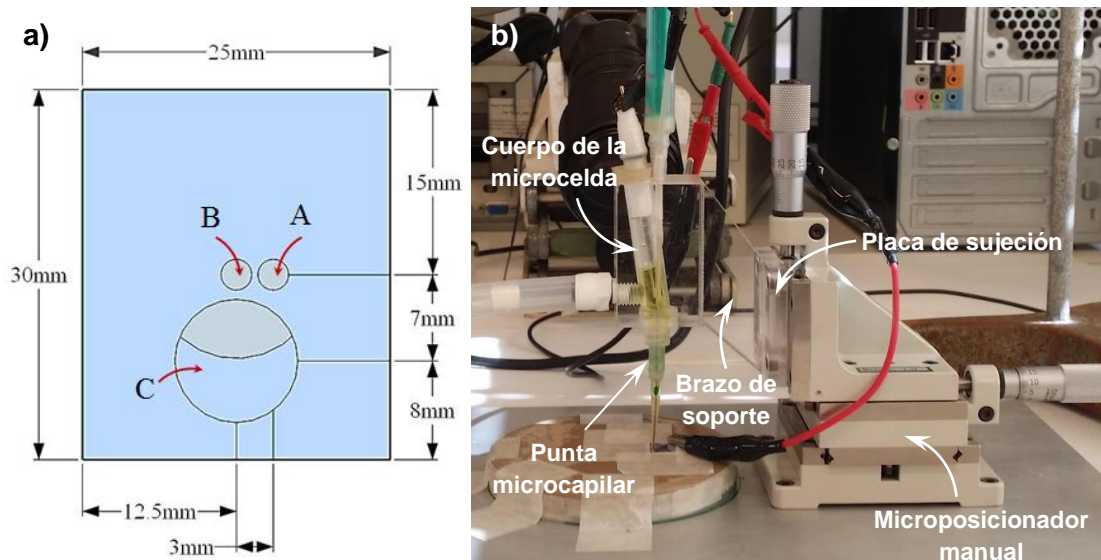


Figura 3.2. Configuración del cuerpo de la microcelda: **a)** Vista superior y **b)** Vista lateral.

3.2 Arreglo para realizar mediciones usando la microcelda propuesta

El arreglo final de todos los instrumentos empleados en las mediciones con la microcelda electroquímica incluye:

- Cuerpo de la microcelda
- Sistema de amplificación de imagen
- Sistema de posicionamiento
- Sistema de inyección de electrolito

El sistema de amplificación de imagen permite visualizar y al mismo tiempo controlar el acercamiento de la punta microcapilar sobre la superficie de estudio. El sistema está compuesto de una cámara de alta resolución (1/3" HR Color CCD marca AVTECH modelo AVC181 con montura para lente CS) conectada a una lente de amplificación (Navitar modelo TV zoom 7000). Tanto la cámara como la lente se encuentran soportadas en una base con altura ajustable.

La cámara se conectó a una tarjeta de adquisición de datos multimedia (marca Encore Enutv-4). De igual forma, la tarjeta se conecta vía USB a una computadora portátil (marca Hewlett Packard), permitiendo de este modo la adquisición de imágenes y video.

Para realizar el acercamiento de la punta microcapilar a la superficie de interés, se hace uso de un sistema de posicionamiento, el cual está compuesto de un microposicionador manual (marca Line Tool Co. Modelo A-LH), el cual permitió el desplazamiento del cuerpo de la microcelda a lo largo de la superficie de estudio en

tres direcciones (x, y, z). El microposicionador tiene tres vástagos (marca Starrett modelo 463 MP), cuya capacidad de desplazamiento es de 0 a 13 mm con una precisión de 0.01 mm. Para brindar soporte al microposicionador y evitar las vibraciones durante la experimentación, se ancló a una placa de aluminio 6082 de 300 mm de largo, 200 mm de ancho y 8 mm de espesor.

El flujo de electrolito se bombeó con la ayuda de un sistema de inyección compuesto de una bomba centrífuga miniatura (modelo RS-360SH), cuyo flujo fue controlado con una fuente de poder (modelo AFX3333C) y monitoreado con un multímetro (Apéndice II). La succión y la descarga de electrolito se realiza en tanques de almacenamiento separados (vasos de precipitados de 400 y 800 mL de capacidad respectivamente), tal como se muestra en la Figura 3.3.

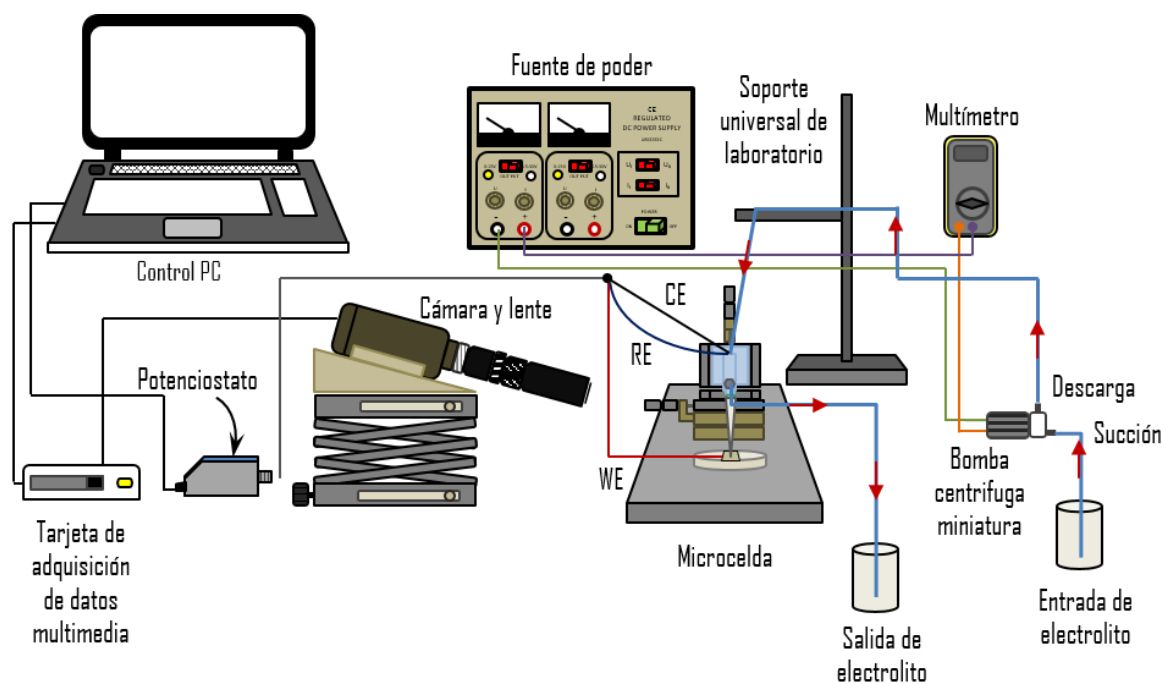


Figura 3.3. Arreglo para llevar a cabo la técnica de la microcelda.

Es importante mencionar que para circular el electrolito en el interior de la microcelda se evaluaron dos tipos de bombas, una centrífuga y una peristáltica. Sin embargo, se observó que la bomba peristáltica genera interferencias durante la experimentación, debido a la inyección pulsada de electrolito. Por esta razón, se prefirió usar una bomba centrífuga, con la cual el flujo de electrolito es constante lo que reduce el ruido en las pruebas electroquímicas.

3.2.1 Fabricación del contraelectrodo (CE)

La fabricación del contraelectrodo (CE) se hizo a partir de un alambre de platino recocido de 200 μm de diámetro y 6.7 cm de largo (99.9% de pureza, marca GoodFellow), el cual fue unido a un alambre de tungsteno (W) de 12 cm de largo (99.95% de pureza, marca GoodFellow). El procedimiento anterior, se realizó para brindar firmeza al alambre de Pt y de esta forma facilitar su manipulación y la conexión con el potencióstato.

La unión de los alambres de Pt y W fue de aproximadamente 0.7 cm. Para aumentar aún más la unión se realizó también un embobinado con 8 cm de microalambre de Pt de 25 μm (99.99% de pureza, marca GoodFellow). Después, la sección de la unión fue sellada con pintura de plata, la cual se dejó secar por un período de 5 horas a temperatura ambiente. Una vez finalizado el tiempo de secado, se verificó que los alambres unidos permitieran el paso de corriente con ayuda de un multímetro digital.

Después, se introdujo el tramo de los alambres en el interior de un tubo capilar (0.86 mm de diámetro externo y de 10 cm de largo), sellando los extremos con resina epóxica translúcida (marca Resistol). El encapsulado del capilar se realizó para

evitar que el electrolito se introdujera en el tubo capilar durante las pruebas o que la pintura de plata se disolviera contaminando el medio de estudio.

Inicialmente, se optó por usar capilares de borosilicato, pero al ser rígidos se fracturaban debido a la tensión producida con la conexión al potenciostato. Por esta razón, se decidió usar un tubo capilar que fue fabricado empleando un filamento de ácido poliláctico (PLA), el cual era extruido por una impresora 3D. El capilar de PLA es semiflexible, lo que permite colocar al CE con las dimensiones requeridas para ser introducido en el cuerpo de la microcelda. La conexión con el potenciostato se realizó por medio de una pinza tipo caimán colocada en el extremo del alambre de W, tal como se muestra en la Figura 3.4.

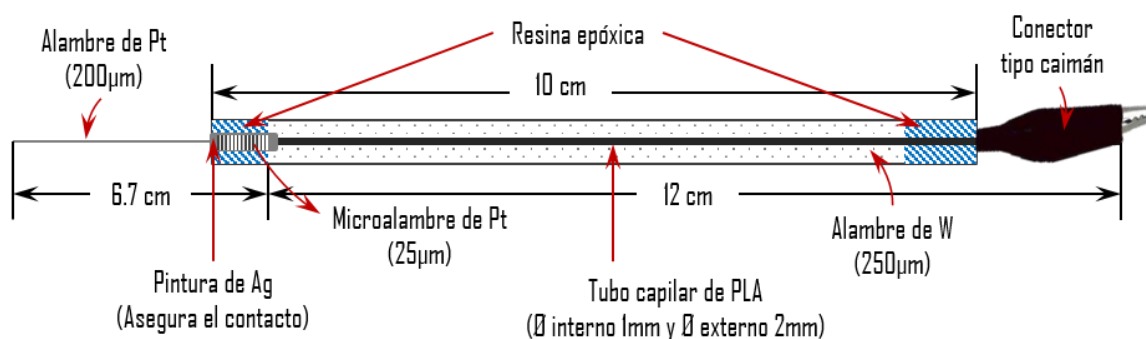


Figura 3.4. Diagrama del CE de Pt.

3.2.2 Fabricación de las puntas de la microcelda

En la experimentación fueron empleadas puntas de micropipeta con diferentes diámetros que variaron entre 200 y 500 µm. Estas puntas se unieron al adaptador de una aguja de una jeringa médica (marca DL), al cual previamente se le retiró la

aguja, tal como se muestra en la Figura 3.5. Por último, las puntas de micropipeta fueron fijadas al adaptador con ayuda de resina epóxica translúcida (marca Resistol) y se dejó secar por 24 horas.



Figura 3.5. Fabricación de las puntas de la microcelda.

En la caracterización de la microcelda electroquímica, se fabricaron tres tipos de puntas microcapilares, el objetivo fue reducir el área de trabajo hasta obtener diámetros cercanos a los 200 μm . Inicialmente, se usaron puntas de micropipeta con un diámetro externo de aproximadamente 500 μm (tipo Gilson, las cuales poseen una capacidad de 0.5 a 10 μL , marca Labbox), tal como se muestran en la Figura 3.6 a.

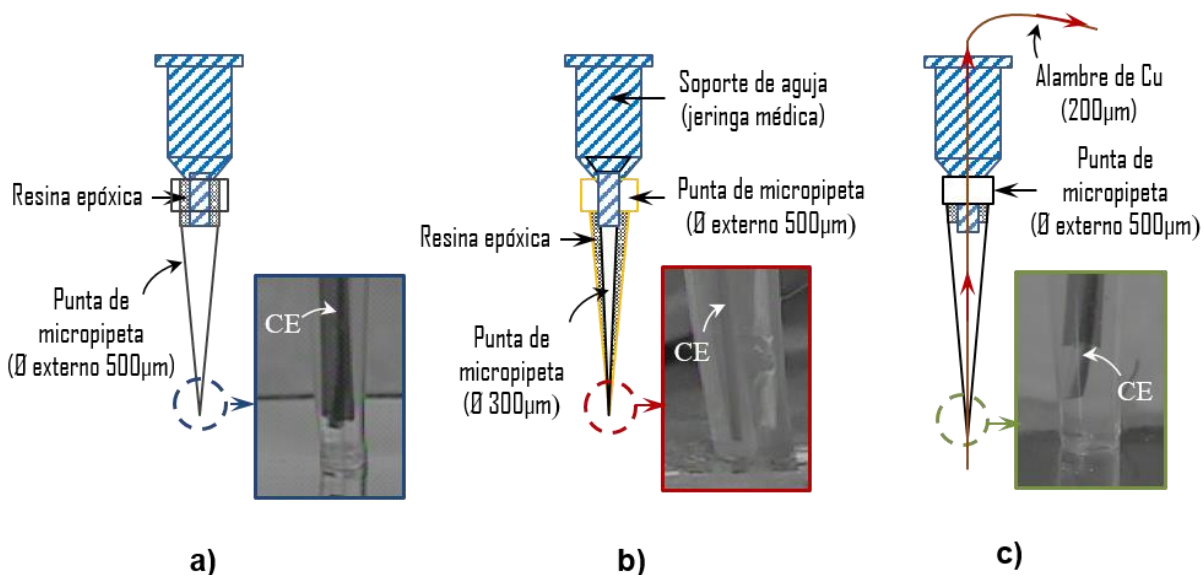


Figura 3.6. Tipos de puntas de micropipeta con diámetros de: **a)** 500, **b)** 300 y **c)** 200 µm.

La segunda serie de puntas fabricadas, tenían un diámetro de aproximado de 300 µm (Figura 3.6 b), las cuales se fabricaron con puntas de micropipeta de uso biológico (tipo Eppendorf, marca GelLoander), estas puntas son usadas comúnmente para agregar sustancias en agares o geles. Las puntas de micropipeta de uso biológico, fueron introducidas en otra punta de micropipeta de mayor tamaño (con una capacidad de 2-200 µL, tipo Eppendorf, marca Labbox). Este procedimiento se realizó para proporcionarle firmeza a la punta de uso biológico; ya que es muy flexible y no permitía realizar el sellado en la superficie de estudio.

Para evitar que el electrolito inunde la sección entre las puntas de la micropipeta y facilitar la conexión con el soporte de la aguja, se rellenó esta sección con resina epóxica, tal como se muestra en la Figura 3.6 b.

Con el fin de disminuir aún más el área de trabajo en el electrodo, se emplearon puntas de micropipeta con diámetro de 500 µm, en cuyo interior se colocó un

alambre de cobre (Cu) de aproximadamente 200 μm . La función del alambre fue servir de plantilla para modificar el diámetro de la punta. Para lograr la modificación del diámetro de las puntas, se dejó una pequeña sección de alambre (menor de 1 mm) y se colocó directamente sobre una parrilla caliente (60°C) durante 20 segundos. Después, se retiró rápidamente la punta de la parrilla, así como el alambre hacia el otro extremo, como se muestra en la Figura 3.6 c.

De manera similar se fabricaron puntas donde se añadió una sección de las puntas de micropipeta de uso biológico, cuya fabricación consistió en introducir en una punta de micropipeta (de 2-200 μL , tipo Eppendorf) una pequeña sección de la punta de uso biológico (aproximadamente 2 mm) sellando la punta con resina epóxica (Figura 3.7). La resina se dejó secar por 24 horas y se procedió a cortar la parte restante de la punta de uso biológico con una hoja de acero inoxidable afilada.

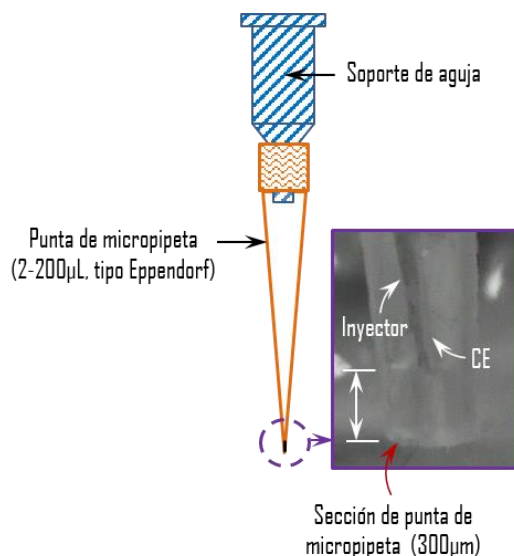


Figura 3.7. Punta de micropipeta con sección añadida de 300 μm .

A continuación, en los Capítulos 4, 5 y 6, se reportan los resultados obtenidos de la caracterización y la evaluación de inhibidores de corrosión empleando la microcelda electroquímica propuesta.

BIBLIOGRAFÍA

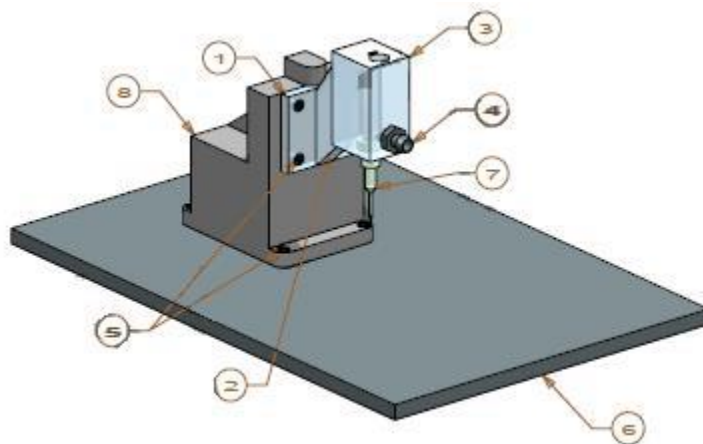
1. Lohrengel, M. M., Rosenkranz, C., Klüppel, I., Moehring, A., Bettermann, H., den Bossche, B. & Deconinck, J. A new microcell or microreactor for material surface investigations at large current densities. *Electrochim. Acta* **49**, 2863–2870 (2004).
2. Arjmand, F. & Adriaens, A. Investigation of 304L stainless steel in a NaCl solution using a microcapillary electrochemical droplet cell: Comparison with conventional electrochemical techniques. *Electrochim. Acta* **59**, 222–227 (2012).
3. Arjmand, F. & Adriaens, A. Microcapillary electrochemical droplet cells: applications in solid-state surface analysis. *J. Solid State Electrochem.* 1779–1788 (2014). doi:10.1007/s10008-014-2413-3
4. Krawiec, H., Vignal, V. & Akid, R. Numerical modelling of the electrochemical behaviour of 316L stainless steel based upon static and dynamic experimental microcapillary-based techniques. *Electrochim. Acta* **53**, 5252–5259 (2008).
5. Philipp, J., Voith, M., Schneiderbauer, S., Ionut, A. & Walter, A. Highly customisable scanning droplet cell microscopes using 3D-printing. *J. Electroanal. Chem.* **740**, 53–60 (2015).
6. Böhni, H., Suter, T. & Schreyer, A. Micro- and nanotechniques to study localized corrosion. *Electrochim. Acta* **40**, 1361–1368 (1995).
7. Böhni, H., Suter, T. & Assi, F. Micro-electrochemical techniques for studies of localized processes on metal surfaces in the nanometer range. *Surf. coatings Technol.* **130**, 80–86 (2000).
8. Buytaert, G., P. & de Wit, J. H. W., Katgerman, L., Kernig, B., Brinkman, H. J.,

- Terryn, H. Electrochemical investigation of rolled-in subsurface layers in commercially pure aluminium alloys with the micro-capillary cell technique. *Surf. Coatings Technol.* **201**, 4553–4560 (2007).
9. Ha, H. & Kwon, H. Effects of Cr₂N on the pitting corrosion of high nitrogen stainless steels. *Electrochim. Acta* **52**, 2175–2180 (2007).
 10. Krawiec, H., Vignal, V. & Oltra, R. Use of the electrochemical microcell technique and the SVET for monitoring pitting corrosion at MnS inclusions. *Electrochem. commun.* **6**, 655–660 (2004).
 11. Lohrengel, M. M., Moehring, A. & Pilaski, M. Capillary-based droplet cells: limits and new aspects. *Electrochim. Acta* **47**, 137–141 (2001).
 12. Park, C.-J., Kwon, H.-S. & Lohrengel, M. M. Micro-electrochemical polarization study on 25% Cr duplex stainless steel. *Mater. Sci. Eng. A* **372**, 180–185 (2004).
 13. Sánchez, M., Aouina, N. & Rose, D., Rousseau, P., Takenouti, H., Vivier, V. Assessment of the electrochemical microcell geometry by local electrochemical impedance spectroscopy of copper corrosion. *Electrochim. Acta* **62**, 276–281 (2012).
 14. Andreatta, F. & Fedrizzi, L. The use of the electrochemical micro-cell for the investigation of corrosion phenomena. *Electrochim. Acta* **203**, 337–349 (2016).
 15. Birbilis, N., Padgett, B. N. & Buchheit, R. G. Limitations in microelectrochemical capillary cell testing and transformation of electrochemical transients for acquisition of microcell impedance data. *Electrochim. Acta* **50**, 3536–3544 (2005).

APÉNDICE I

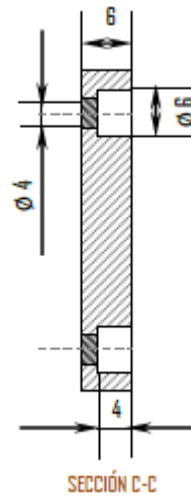
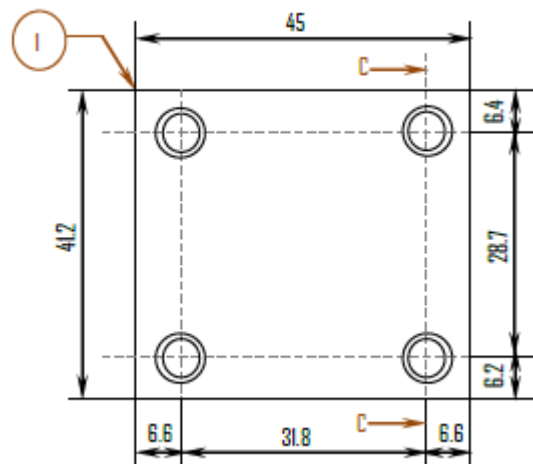
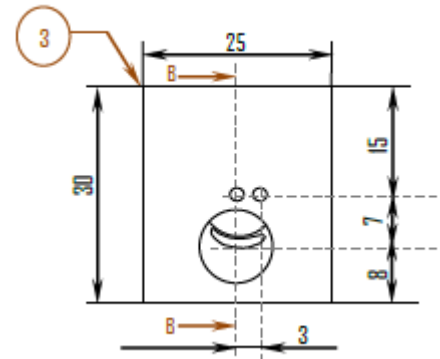
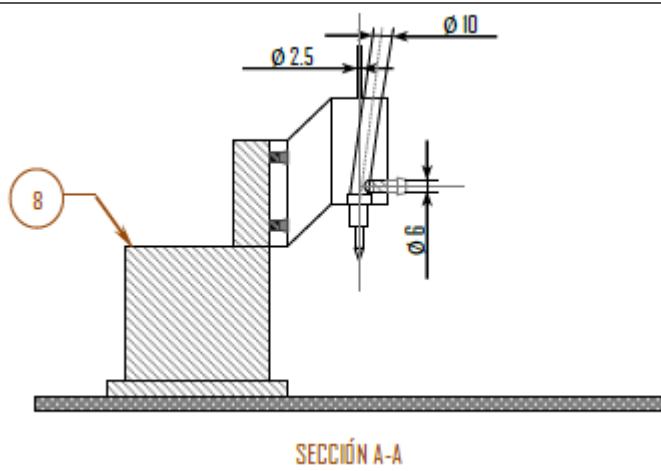
(CAPÍTULO 3)

La microcelda electroquímica fue fabricada en el taller SEGAINVEX de la Universidad Autónoma de Madrid, con las siguientes especificaciones:



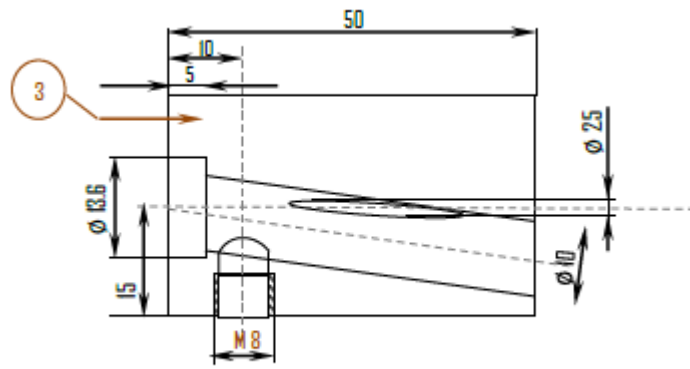
Esquematización del montaje de la microcelda electroquímica.

CÓDIGO	DESCRIPCIÓN	MATERIAL/CANTIDAD
1	Soporte: placa con 4 perforaciones para tornillos que une el cuerpo de la microcelda con el sistema de posicionamiento.	Metacrilato translucido 1 pieza
2	Brazo de unión del cuerpo de la microcelda y el soporte.	Metacrilato translucido 1 pieza
3	Cuerpo de la microcelda electroquímica.	Metacrilato translucido 1 pieza
4	Boquilla de plástico con retenedor de manguera.	PVC 1 pieza
5	Tornillos de 0.375" de longitud.	Acero pavonado UNC 6-32 8 piezas
6	Placa de 300 mm de largo, 200 mm de ancho y 8 mm de espesor.	Aluminio 6082 1 pieza
7	Punta de micropipeta	Vidrio/plástico 1 pieza
8	Microposicionador manual marca Line Tool Co. Modelo A-LH	1 unidad

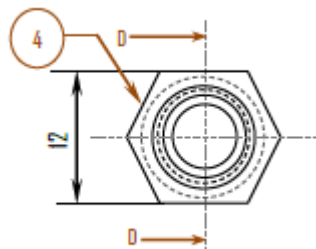
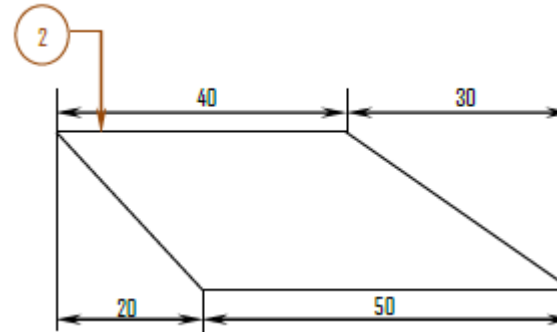


PLANOS MICROCELDA ELECTROQUÍMICA

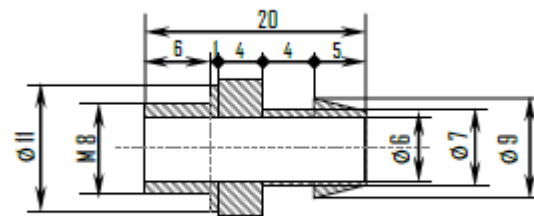
FECHA	16/09/2015
ESCALA	1:2
TOLERANCIA	±0.1
PÁGINA	1 de 3



SECCIÓN B-B



ESCALA 3:1

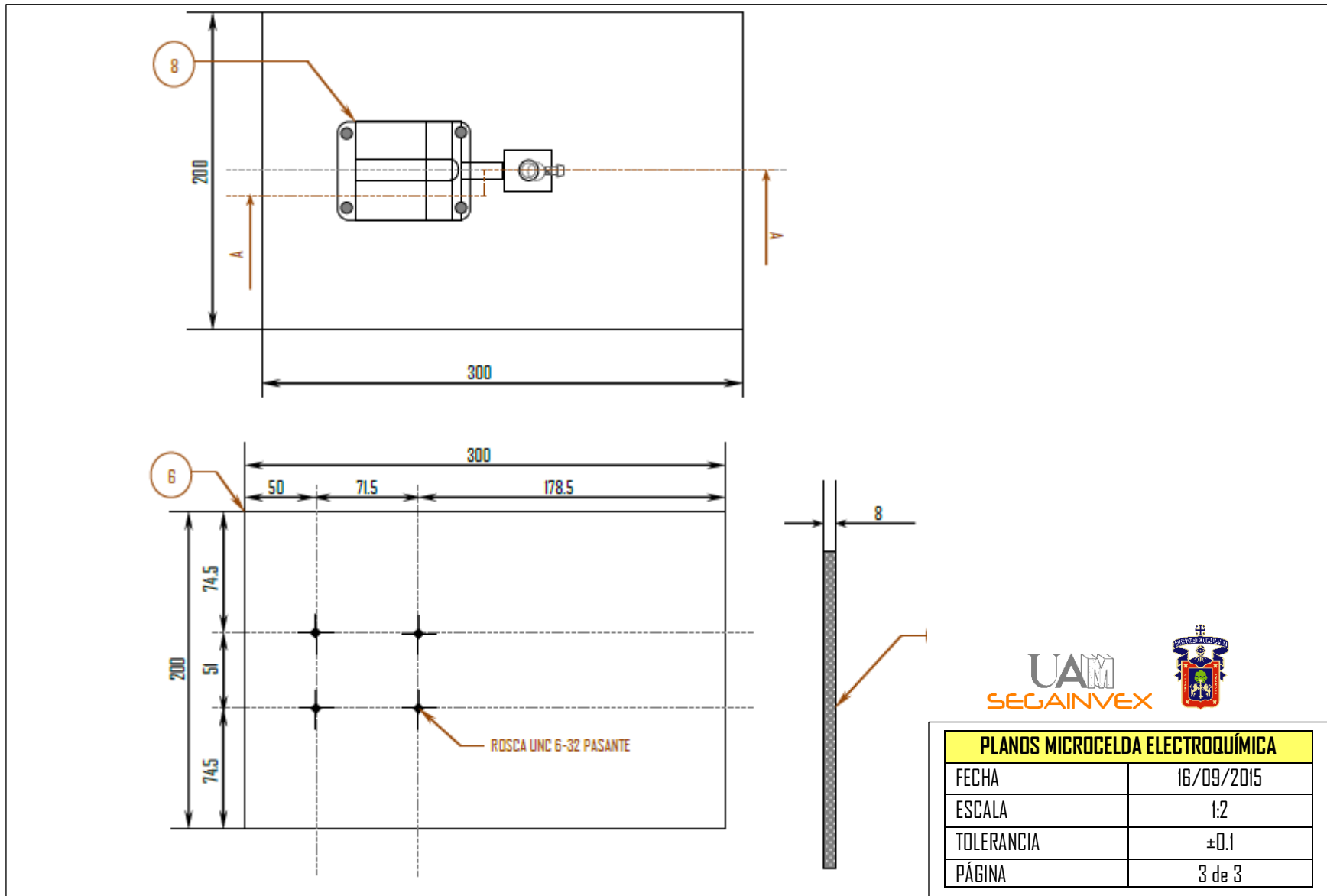


SECCIÓN D-D ESCALA 3:1



PLANOS MICROCELDA ELECTROQUÍMICA

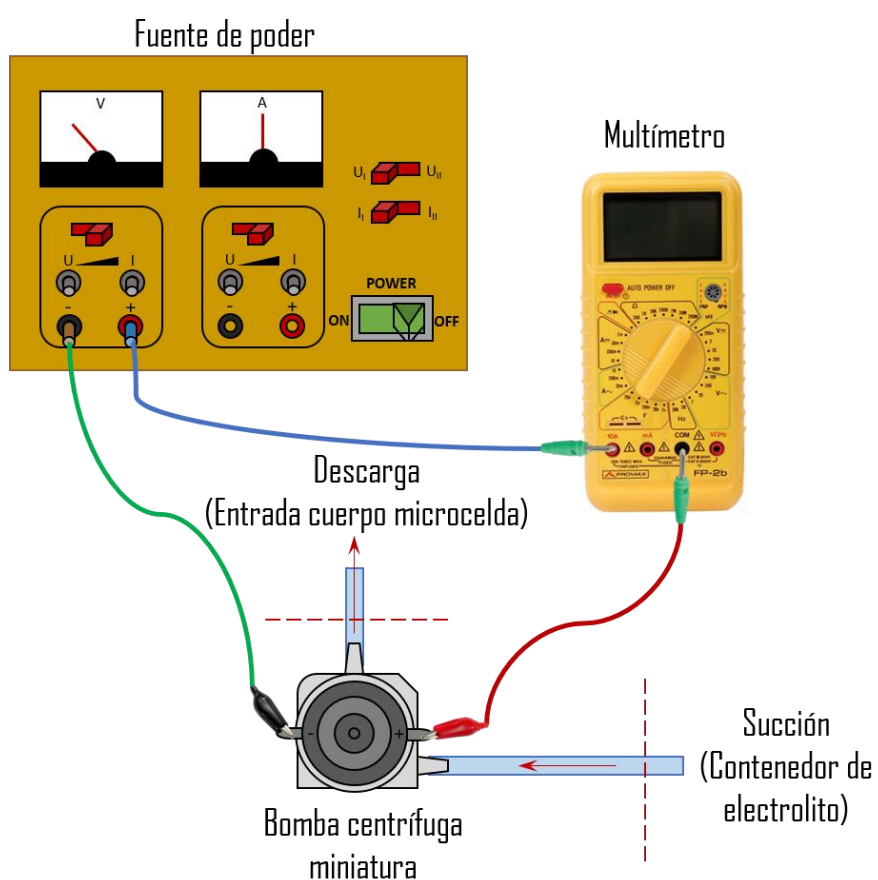
FECHA	16/09/2015
ESCALA	1:2
TOLERANCIA	± 0.1
PÁGINA	2 de 3



APÉNDICE II

(CAPÍTULO 3)

Esquematación empleada para controlar el flujo de electrolito por el sistema de inyección de electrolito.



CAPÍTULO 4

Caracterización de la microcelda electroquímica de flujo

En esta sección se presentan los resultados de la caracterización electroquímica de una pareja redox reversible de ferricianuro/ferrocianuro de potasio por medio de voltamperometría cíclica en la nueva configuración propuesta para la microcelda electroquímica de flujo.

Los resultados incluyen medidas con diferentes áreas de trabajo, el efecto del flujo de electrolito en condiciones de estancamiento y con flujo, la simulación de las condiciones de flujo imperantes dentro de la micropipeta y el inyector por medio del programa comercial COMSOL y la evaluación de los coeficientes de transferencia de masa del par redox reversible ferricianuro/ferrocianuro.

4.1 Preparación de medios

La preparación de los medios consistió en disoluciones que contenía 10 mM de $K_3Fe(CN)_6$ y $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ (marca Sigma-Aldrich) y 1 M de KNO_3 (marca Pro Analysis Merck) como electrolito soporte.

4.2 Materiales y condiciones experimentales

Los experimentos voltamperométricos se llevaron a cabo aplicando barridos de

potencial de -0.2 a 0.6 V frente a un electrodo de referencia de Ag/AgCl/KCl_(saturado), sobre una lámina de Pt de 99.99% de pureza y un espesor de aproximadamente 0.15 mm variando una serie de condiciones como: la velocidad de barrido (5 a 100 mV/s), el flujo de electrolito (1.6 a 4.8 mL/min), la distancia del CE (1 a 10 mm) y del inyector de flujo (1 a 6 mm), respecto a la superficie de estudio.

4.3 Resultados y discusión

4.3.1 Microcelda electroquímica con electrolito estancado

En la Figura 4.1, se muestran los voltamperogramas obtenidos a diferentes velocidades de barrido del potencial en la microcelda, con una punta de 500 μm y electrolito estancado. El sistema exhibe el comportamiento reversible típico en condiciones controladas por la difusión^{1,2}. Los picos anódico y catódico (I_{pa} e I_{pc}) aparecen a 281 mV y 201 mV vs. Ag/AgCl/KCl_(saturado), respectivamente, los cuales son independientes de la velocidad de barrido del potencial, un comportamiento característico de los sistemas reversibles³. El inserto de la Figura 4.1, fue obtenido al graficar la velocidad de barrido (v) elevada a $\frac{1}{2}$ frente a la corriente, empleando los valores correspondientes a los picos I_{pa} e I_{pc} , obtenidos de los voltamperogramas realizados a diferentes velocidades de barrido. Como se puede observar en el inserto (Figura 4.1), se tiene una dependencia lineal, indicando que el sistema es electroquímicamente reversible, lo cual concuerda con la naturaleza del par redox ferricianuro/ferrocianuro.

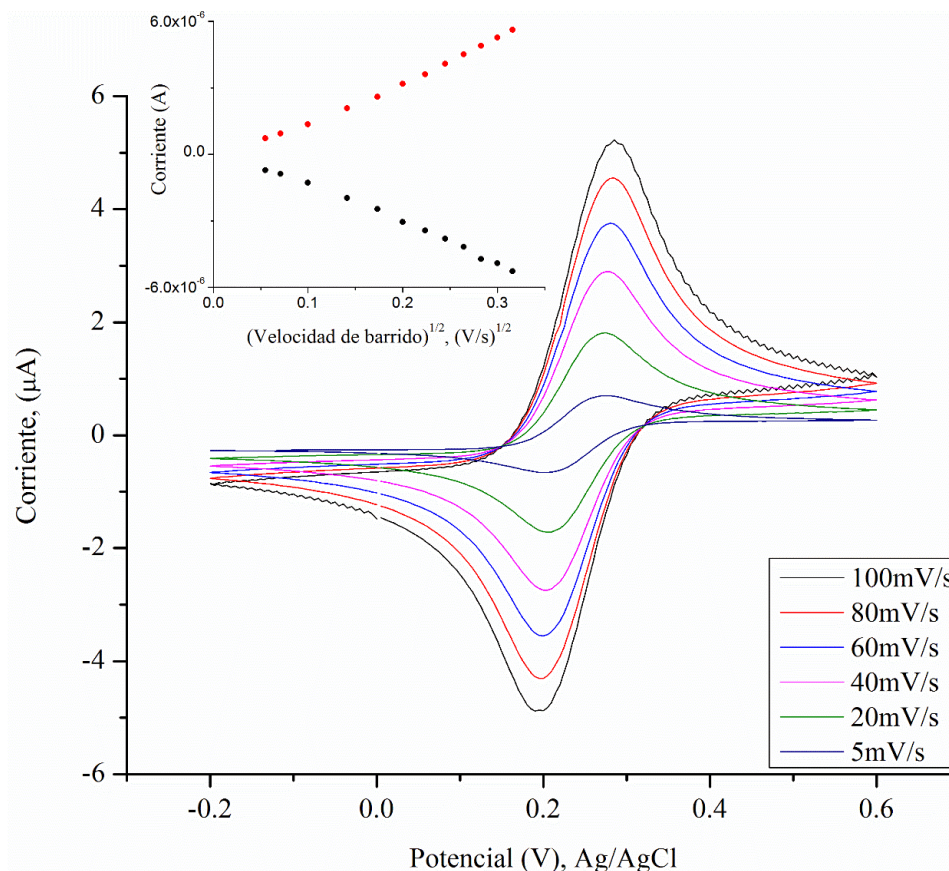


Figura 4.1. Voltamperogramas cíclicos de $K_3Fe(CN)_6$ y $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ 10 mM en KNO_3 1 M, a una velocidad de barrido (v) entre 5 a 100 mV/s. **Inserto:** Valores de I_{pa} e I_{pc} contra $v^{0.5}$ obtenidos de los voltamperogramas.

Los voltamperogramas mostrados en la Figura 4.1, se asemejan a la respuesta electroquímica observada para un macroelectrodo. En la literatura, se ha establecido que para los microelectrodos se desarrolla un flujo de difusión hemisférico convergente debido a los “efectos de borde” que contribuyen a establecer una respuesta de corriente en estado estacionario³. Sin embargo, la configuración de la microcelda electroquímica, donde el tamaño del electrodo de trabajo es relativamente grande (500 μm), no existe una respuesta electroquímica que muestre un comportamiento de microelectrodo, aun a velocidades de barrido lentas. Además del tamaño, las paredes de la punta de la micropipeta solo permiten

la difusión normal hacia la superficie del WE.

4.3.2 Determinación del área de trabajo

El tamaño del orificio de la punta de la micropipeta se estimó a partir de la ecuación de Randles-Sevcik (ecuación 4.4)^{1,4,5}, cuya expresión indica que la corriente del pico anódico y catódico son directamente proporcionales a la concentración y que ambos picos incrementan con la velocidad de barrido ($v^{0.5}$), tal como se observó en el inserto de la Figura 4.1.

$$i_p = 269n^{1.5}AD^{0.5}v^{0.5}C \quad (4.4)$$

Donde i_p , es la altura del pico en A, n el número de electrones involucrados en la reacción redox, A el área del electrodo en cm^2 , D el coeficiente de difusión del ferricianuro ($7.6 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$)^{6,7}, v la velocidad de barrido en V/s y C la concentración de la especie en el seno de la disolución (moles/cm^3). Al emplear la ecuación de Randles-Sevcik, se encontró que la superficie expuesta fue de $2.55 \times 10^{-7} \text{ m}^2$.

Adicionalmente, para confirmar el área del electrodo de trabajo, se hizo uso de una lámina de acero (99.5% de pureza, marca GoodFellow) en presencia de HCl 0.1 M como medio corrosivo (Figura 4.2 a). El área delimitada por la punta de la micropipeta fue polarizada, dando como resultado la formación de una marca circular bien definida en la superficie (Figura 4.2 b).

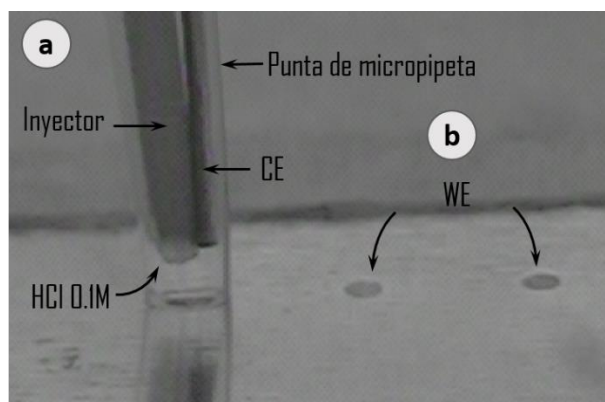


Figura 4.2. Área de trabajo obtenida con la punta de micropipeta.

En la Figura 4.3, se muestra la micrografía obtenida en un microscopio electrónico de barrido (modelo XL 30S, marca Philips) sobre la lámina de acero mostrada en la Figura 4.2, el área expuesta fue de $1.96 \times 10^{-7} \text{ m}^2$, cuya magnitud fue muy similar a la obtenida con la ecuación de Randless-Sevcik. El valor obtenido a través de la micrografía corresponde a un diámetro de $500 \mu\text{m}$. También en la imagen SEM se puede observar un anillo alrededor del área de trabajo, el cual corresponde al espesor de las paredes de la punta de micropipeta, que fue de aproximadamente $150 \mu\text{m}$.

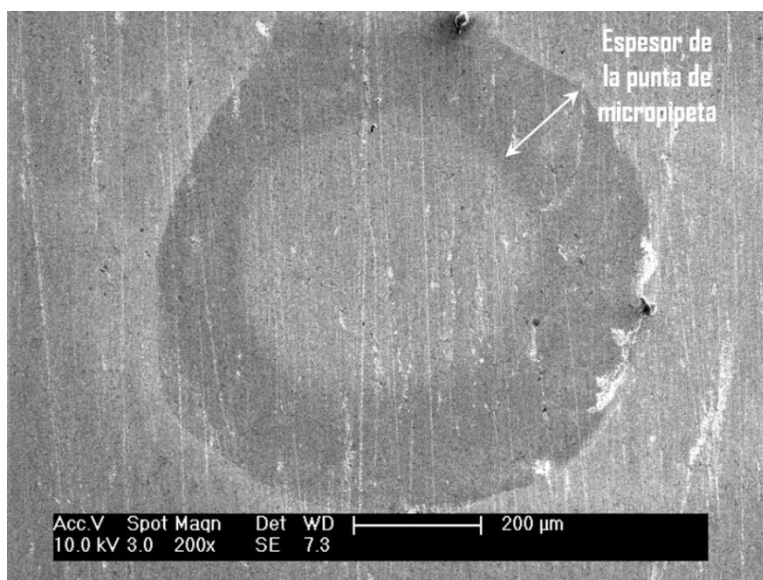


Figura 4.3. Micrografía SEM del área delimitada por la punta de micropipeta.

En base a la micrografía mostrada en la Figura 4.3, se confirmó que la punta de micropipeta produce un sello hermético sobre la superficie del electrodo de trabajo. No observándose signos de corrosión de ranura, ni fuga del electrolito en el exterior del área delimitada, esto sin la necesidad de aplicar una junta de silicón en la punta⁸. Las diferencias entre el área medida por SEM y la calculada con la expresión de Randles-Sevcik, puede explicarse en términos de las rugosidades de la superficie de Pt que pueden incrementar el área activa.

Es importante señalar, que el uso de puntas de micropipeta como puntas de la microcelda permiten realizar hasta 60 mediciones consecutivas antes de ser remplazadas por la presencia de fugas de electrolito, algo conveniente para la caracterización de sustratos de prueba grandes sin afectar la configuración experimental de la celda.

4.3.3 Flujo de electrolito

La caracterización de la microcelda con flujo de electrolito consistió en realizar voltamperometrías cíclicas a una velocidad de barrido de 100 mV/s, con una punta de 500 μm , variando el flujo de electrolito a valores de: 1.6, 2.1, 3.5 y 4.8 mL/min. En la Figura 4.4, se puede observar que el voltamperograma obtenido a un flujo de 1.6 mL/min presentó una respuesta similar a la obtenida en condiciones de estancamiento, lo cual indica que el efecto del flujo sobre la superficie del electrodo es despreciable bajo esta condición. Flujos mayores a 3.5 mL/min producen una respuesta voltamperométrica ruidosa, debido al impacto del electrolito con la superficie del electrodo y las condiciones de flujo en el microcapilar.

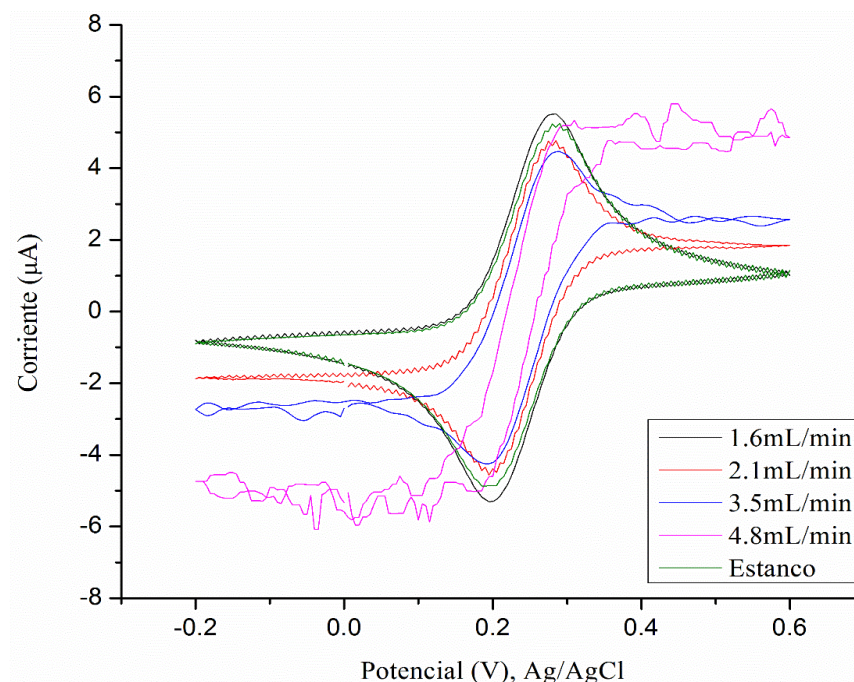


Figura 4.4. Voltamperogramas realizados con un flujo de 3.5 mL/min y diferentes velocidades de barrido, H_{inyector} de 3 mm.

Los voltamperogramas obtenidos con flujo de electrolito mostraron los picos anódico y catódico en 282 mV y 191 mV, respectivamente, siendo la diferencia entre ambos picos (ΔE_p) de 89 mV, cuyo valor es cercano al reportado para el sistema de estudio (60 mV), esta diferencia se debe a un proceso de transferencia de electrones más lenta sobre la superficie del electrodo⁴, lo cual puede estar relacionado con la geometría de la microcelda. A un flujo de 4.8 mL/min, se observó un cambio significativo en la forma del voltamperograma, debido a que la respuesta electroquímica alcanza una corriente en estado estacionario.

La Figura 4.5, muestra dos voltamperogramas realizados a una velocidad de barrido de 30 mV/s, con y sin flujo de electrolito. En la Figura 4.5 b, se observó que a partir de una velocidad de barrido de 30 mV/s y un flujo de 3.5 mL/min, se alcanza un estado estacionario.

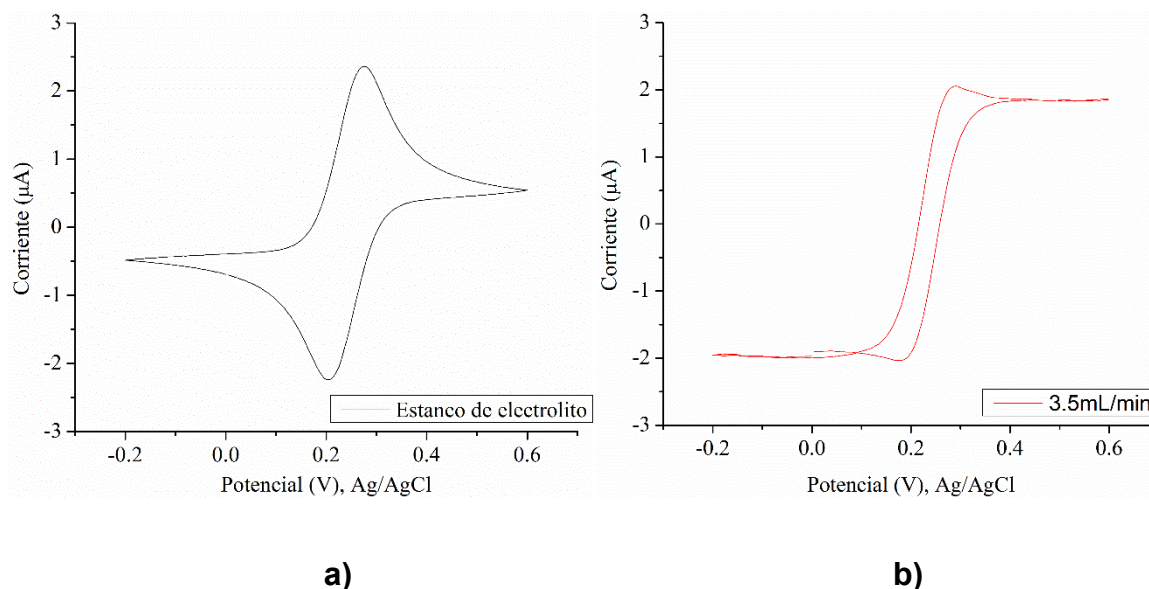


Figura 4.5. Voltamperogramas cíclicos: **a)** Estanco y **b)** flujo de 3.5 mL/min de electrolito.

Cuando hay flujo de electrolito (Figura 4.5 b) el sistema desarrolla una respuesta similar a la obtenida por algunas técnicas hidrodinámicas como: el electrodo de disco rotatorio (RDE)^{9–12}. En el caso de la microcelda electroquímica descrita, el inyector de flujo hace que el electrolito llegue rápidamente a las inmediaciones de la superficie de estudio, alcanzando una corriente límite de oxidación y reducción de 1.88 y 1.95 μA , respectivamente para las dos especies $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ presentes. El valor de I_{pa}/I_{pc} fue de 1.05, un valor cercano al esperado para sistemas reversibles⁴.

4.3.4 Efecto de la distancia del CE

Durante la caracterización de la microcelda se realizaron voltamperometrías con un flujo de 3.5 mL/min y una velocidad de barrido de 100 mV/s, con una punta de 500 μm de diámetro, variando la separación del CE respecto a la superficie de platino (1, 5 y 10 mm), tal como se muestra en la Figura 4.6.

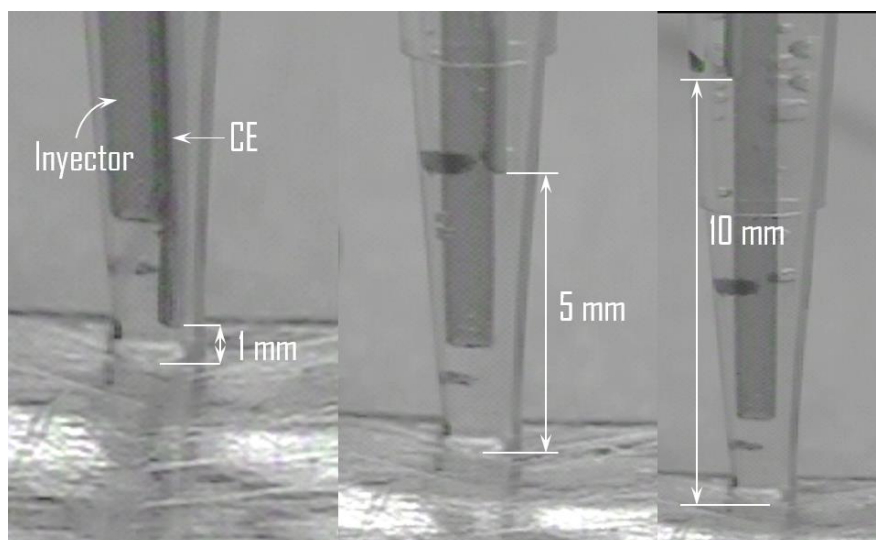


Figura 4.6. Distancias del CE evaluadas.

La posición del contraelectrodo en el interior de la micropipeta juega un papel muy importante en la respuesta voltamperométrica del sistema. Cuando el CE fue colocado cerca de la superficie de estudio (≤ 1 mm) las corrientes límite anódica y catódica disminuyen en comparación con las corrientes obtenidas con separaciones mayores (5 y 10 mm), tal como se muestra en la Figura 4.7. Los valores de las corrientes límite obtenidas colocando al CE con una separación de 1, 5 y 10 mm respecto al electrodo de trabajo fueron de 1.7, 10.8 y 30.4 μA , respectivamente. Este comportamiento puede explicarse en términos de la posición del CE respecto a la superficie del WE. Si el CE es colocado cerca del WE, se produce una obstrucción del flujo de electrolito, ocasionando una disminución de la corriente (Figura 4.7). En caso contrario, cuando el CE es alejando de la superficie del WE (10 mm), el flujo de electrolito está menos impedido (Figura 4.6), lo que permite que las especies electronegativas ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$), tengan un acceso libre a la superficie del WE, observándose un incremento en la corriente (Figura 4.7). Sin embargo, al incrementarse la distancia entre el CE y la superficie de estudio (WE) se alcanzan niveles de ruido elevados en la respuesta electroquímica, debido al incremento de las turbulencias y las pequeñas vibraciones en el CE originadas por

un flujo de electrolito mayor en el interior de la punta de la micropipeta. Teniendo en cuenta los resultados anteriores, parece claro que el CE debe ser situado lo más cerca posible de la superficie del WE para evitar una respuesta electroquímica inadecuada.

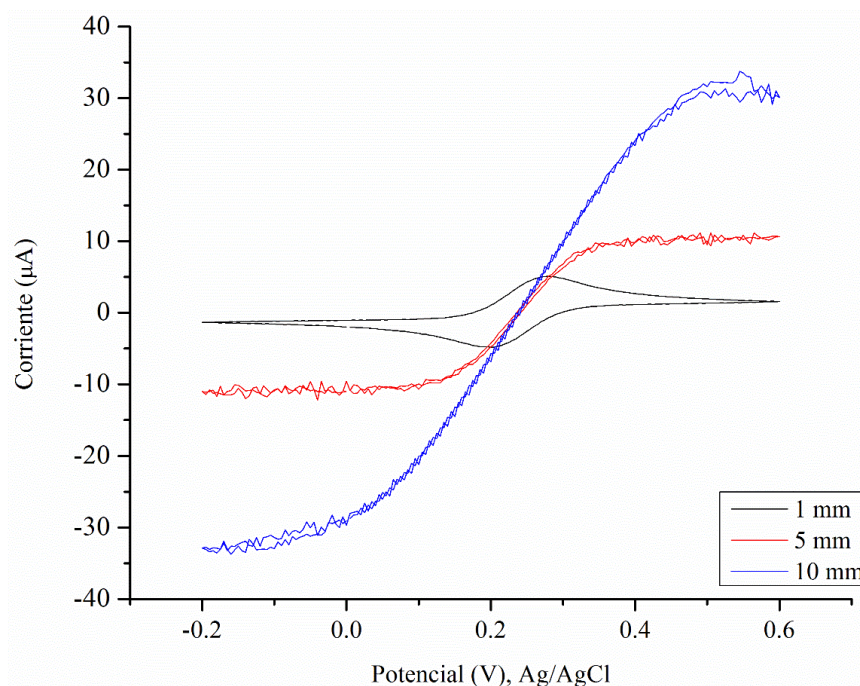


Figura 4.7. Voltamperogramas cíclicos del efecto de la ubicación del CE en el interior de la punta de 500 μm , realizados a 100 mV/s y un flujo de 3.5 mL/min.

4.3.5 Efecto de la posición del inyector de flujo

El efecto en la respuesta electroquímica provocado por la separación entre el inyector de flujo y la superficie de estudio se hizo a una velocidad de barrido de 100 mV/s, un flujo de 3.5 mL/min y separaciones de 1, 3 y 6 mm (Figura 4.8), con un diámetro de la punta de la micropipeta de 500 μm .

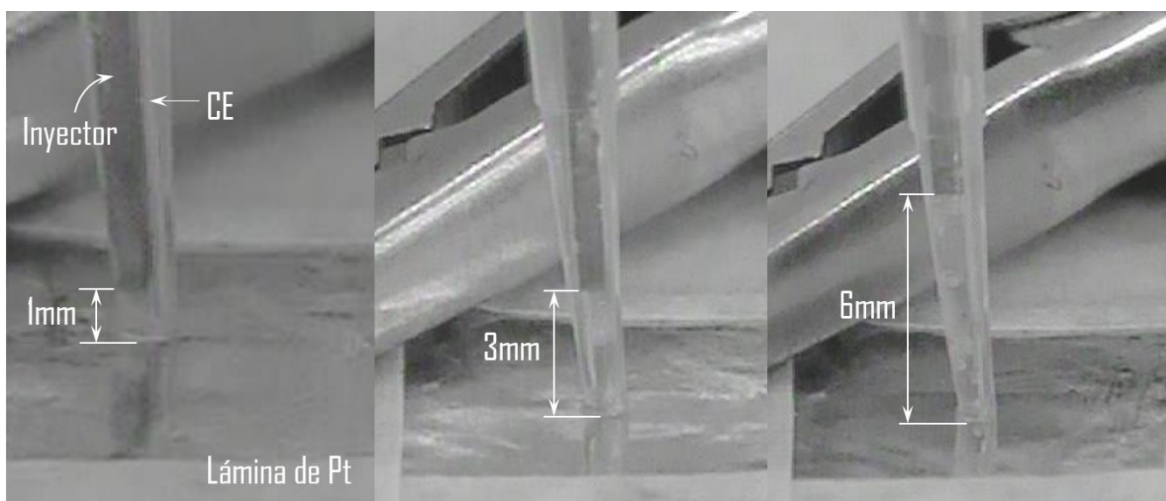


Figura 4.8. Separaciones del inyector de flujo respecto a la superficie de estudio evaluadas.

En la Figura 4.9, se muestran las respuestas obtenidas en función de la separación entre el inyector y el electrodo de trabajo (H_{inyector}). Cuando se tiene una $H_{\text{inyector}} \leq 1$ mm, el voltamperograma muestra la respuesta típica de un sistema controlado por la transferencia de masa en estado estacionario. El electrolito llega a la superficie del electrodo de trabajo con una cantidad de especies electroactivas suficientemente para mantener una corriente límite, tal como se muestra en la Figura 4.9.

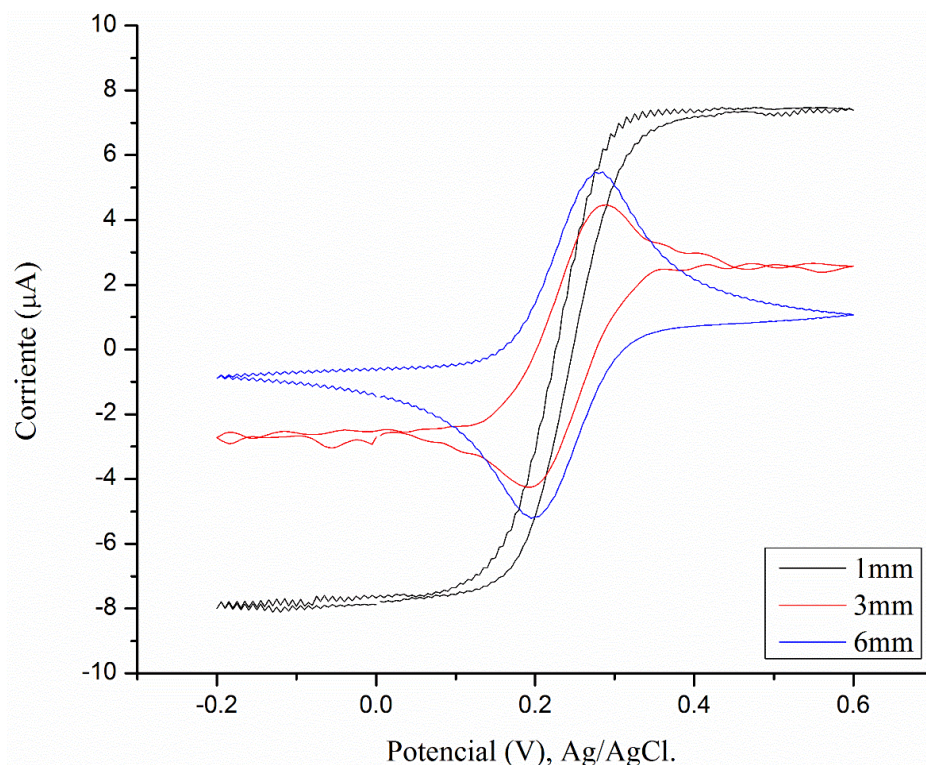


Figura 4.9. Efecto de la modificación de la altura del inyector de flujo ($H_{\text{inyector}}=1, 3$ y 6 mm) con un flujo de 3.5 mL/min y una velocidad de barrido de 100 mV/s .

Para una $H_{\text{inyector}} \geq 6 \text{ mm}$, la respuesta en el voltamperograma se asemeja a la respuesta obtenida con electrolito estancado, lo cual puede ser atribuido al pequeño volumen de electrolito confinado en el interior de la punta, donde la tensión superficial y la viscosidad propia de la solución impiden la renovación de esta en las inmediaciones del electrodo de trabajo. Al encontrar impedimentos para el libre paso del electrolito hasta la superficie de la muestra, el electrolito regresa a través de las aperturas entre el CE y el inyector sin modificar la corriente límite¹³ (Figura 4.9). Por otra parte, cuando el inyector fue colocado muy cerca de la superficie del WE ($H \leq 1 \text{ mm}$), la respuesta electroquímica del sistema muestra un nivel de ruido mayor, provocado por la turbulencia ocasionada por el impacto del electrolito sobre la superficie del electrodo de trabajo. Si se toma en cuenta los resultados anteriores, puede concluirse que la separación, H , es una variable sujeta a optimización. Por

tanto, se eligió un valor de $H = 3$ mm, como la separación óptima, para evaluar el efecto del flujo de electrolito sin niveles de ruido elevados en la respuesta voltamperométrica (Figura 4.9).

4.3.6 Efecto de la reducción del área de trabajo

Como fue señalado en el Capítulo 3, se emplearon puntas con diferentes diámetros (500, 300 y 200 μm) para valorar su efecto. En la Figura 4.10, se muestran las respuestas voltamperométricas obtenidas con electrolito estancado en la microcelda. El hecho más significativo es una reducción de las corrientes catódica y anódica al reducir el área de trabajo. En ninguno de los casos se observó una respuesta en estado estacionario. Para comprobar este proceso en la microcelda con electrolito estancando se requeriría disminuir el diámetro del electrodo por debajo de 25 μm . Una disminución del diámetro tan grande en las condiciones de la microcelda diseñada no fue posible, debido a las dimensiones, la posición del inyector y a la dificultad propia de encontrar puntas de micropipeta de estas dimensiones.

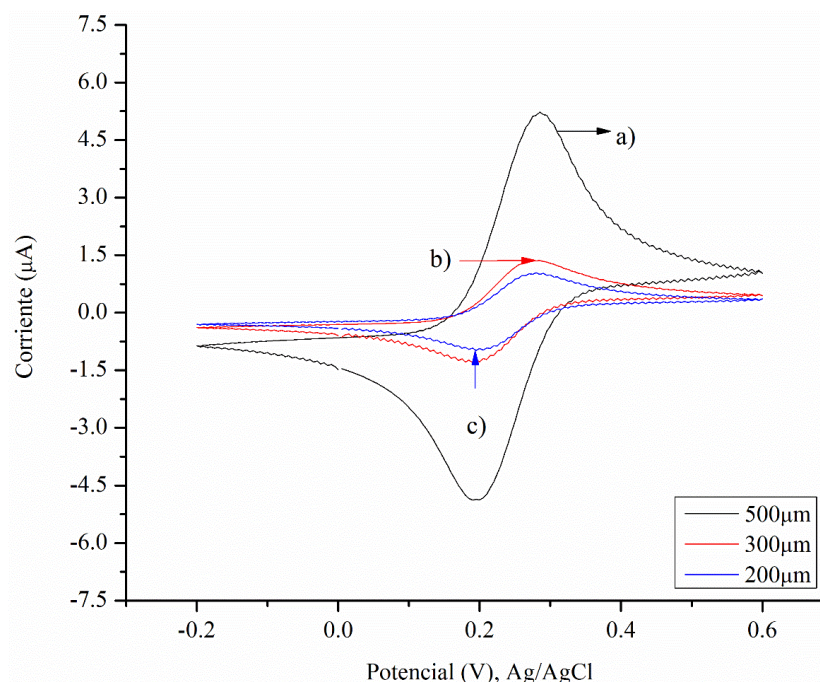


Figura 4.10. Voltamperogramas realizados con diferentes diámetros de puntas usando electrolito estancado.

En la Figura 4.11, se ilustra una comparación del efecto de las puntas de 500 y 200 μm de diámetro, cuyos voltamperogramas fueron obtenidos a 2.1 y 3.5 mL/min, con una velocidad de barrido de 100 mV/s. Se puede observar que los voltamperogramas obtenidos con la punta de 500 μm , se asemejan a la respuesta obtenida con un microelectrodo de gran tamaño.

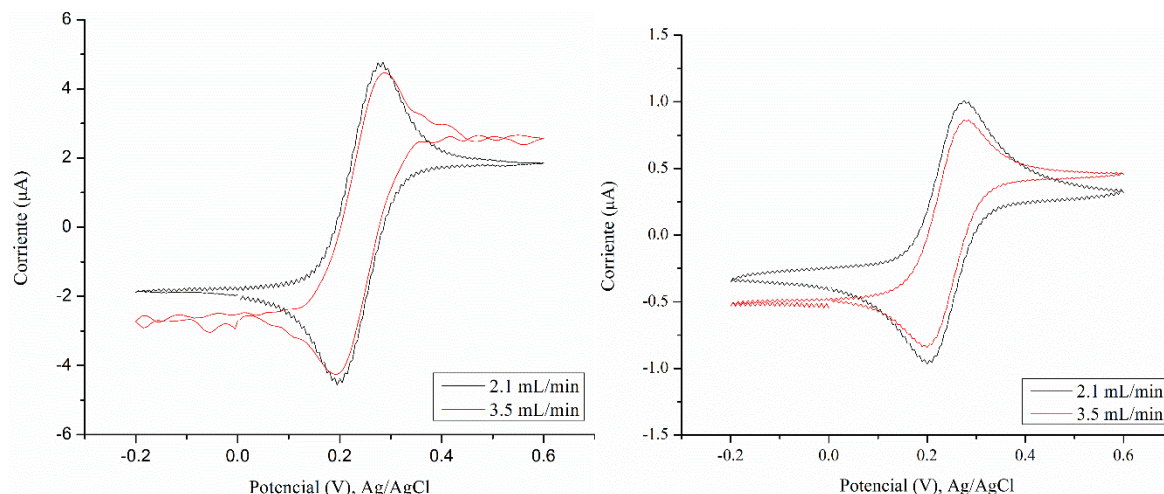


Figura 4.11. Voltamperogramas cíclicos usando puntas de: **a)** 500 μm y **b)** 200 μm , a una v de 100 mV/s, con flujos de 2.1 y 3.5 mL/min.

No obstante, aun cuando las puntas con diámetros de 500 y 200 μm , no son lo suficientemente pequeñas como para proporcionar respuestas en estado estacionario, sí que son viables para dar información de los procesos electroquímicos locales^{14–17}. Las voltamperometrías cíclicas obtenidas con diferentes diámetros mostraron una disminución en la corriente de un 79.5%, debido a que la zona activa es más pequeña, demostrando de este modo que el tamaño de la punta fue reducido efectivamente.

Como ya se mencionó en el Capítulo 3, también se usaron puntas de micropipeta con una reducción de 300 μm de diámetro y de 1 mm de longitud (inserto de la Figura 4.12). El uso de este tipo de puntas, no favorece el transporte de masa, incluso utilizando altos valores de flujo, según se puede observar en los voltamperogramas de la Figura 4.12. Este hecho es debido a la propia fabricación de la punta, al introducir una sección de una punta más pequeño en el interior de otro, produce que el flujo no llegue a la superficie del electrodo, aún con flujos de electrolito grandes.

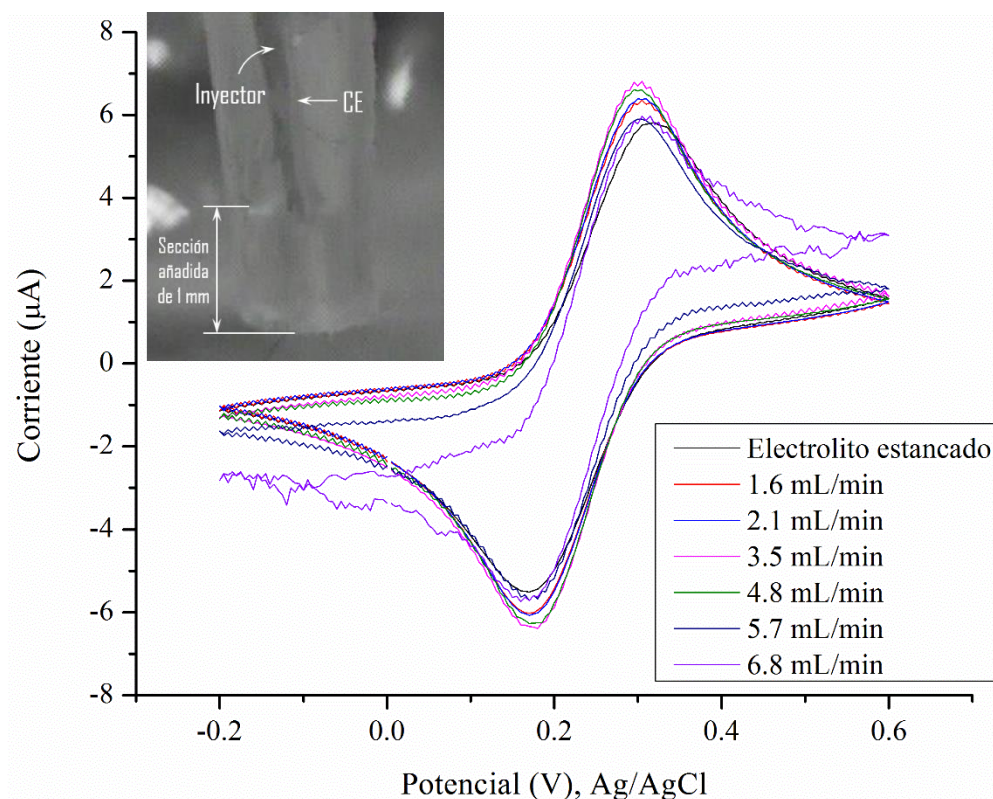


Figura 4.12. Voltamperogramas cíclicos usando una punta de 300 μm (inserto), a una v de 100 mV/s, con flujos de 1.6 a 6.8 mL/min.

4.3.7 Simulación del flujo de electrolito en la punta de la microcelda

Con el fin de obtener información detallada de las condiciones de flujo de electrolito imperantes en el interior de la punta de micropipeta, se llevó a cabo una serie de simulaciones numéricas del perfil de velocidad en función de la separación (H_{inyector}) respecto a la superficie de estudio. Para esto, se hizo uso del software comercial COMSOL Multiphysics 5.2, resolviendo las ecuaciones de Navier-Stokes, para la geometría en 3D utilizando el módulo de flujo laminar de COMSOL.

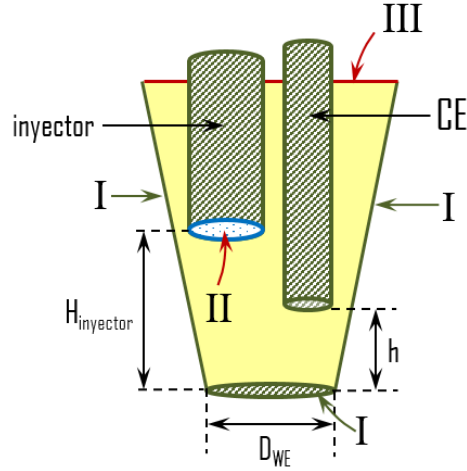


Figura 4.13. Esquema no a escala de la configuración usada para la simulación.

En la Figura 4.13 se muestra un esquema de la configuración utilizada para llevar a cabo la simulación, donde solo se usa una pequeña sección de la punta de la micropipeta y en su interior se ubican el CE y el inyector de flujo. Las ecuaciones de Navier-Stokes fueron resueltas en estado estacionario, suponiendo un flujo incompresible (ecuación 4.5), en conjunto con la ecuación de continuidad (ecuación 4.6).

$$\rho(\mathbf{u} \cdot \nabla)\mathbf{u} = \nabla \cdot [-p\mathbf{I} + \mu(\nabla\mathbf{u} + (\nabla\mathbf{u})^T)] + F \quad (4.5)$$

$$\rho \nabla \cdot (\mathbf{u}) = 0 \quad (4.6)$$

La condición inicial usada para determinar los perfiles de velocidad, se describe en la ecuación (4.7). La Figura 4.13 ilustra las condiciones de frontera empleadas para la simulación, donde las superficies marcadas con I, se consideran que están fijas y corresponden a las paredes de la punta de micropipeta, la superficie del CE, el

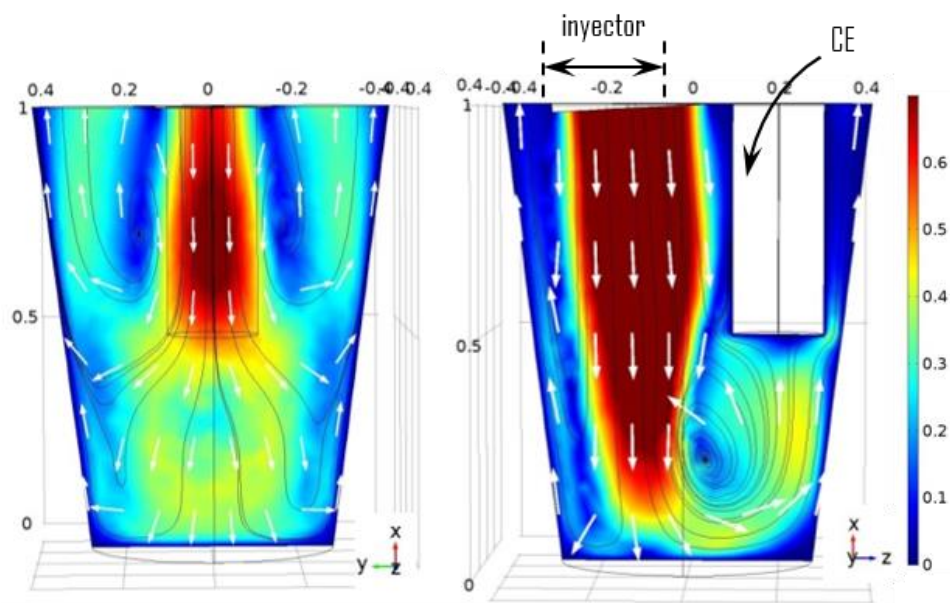
área del electrodo de trabajo y las paredes del inyector de flujo. La entrada y salida de electrolito son marcadas con II y III, respectivamente. También, se consideró que el flujo era laminar y que estaba completamente desarrollado de acuerdo a las ecuaciones 4.8 y 4.9. Esta última consideración es apropiada debido a que el número de Reynolds para este sistema es mucho menor que $Re < 2200$ calculado experimentalmente.

$$\mathbf{u}(0) = \mathbf{0} \quad (4.7)$$

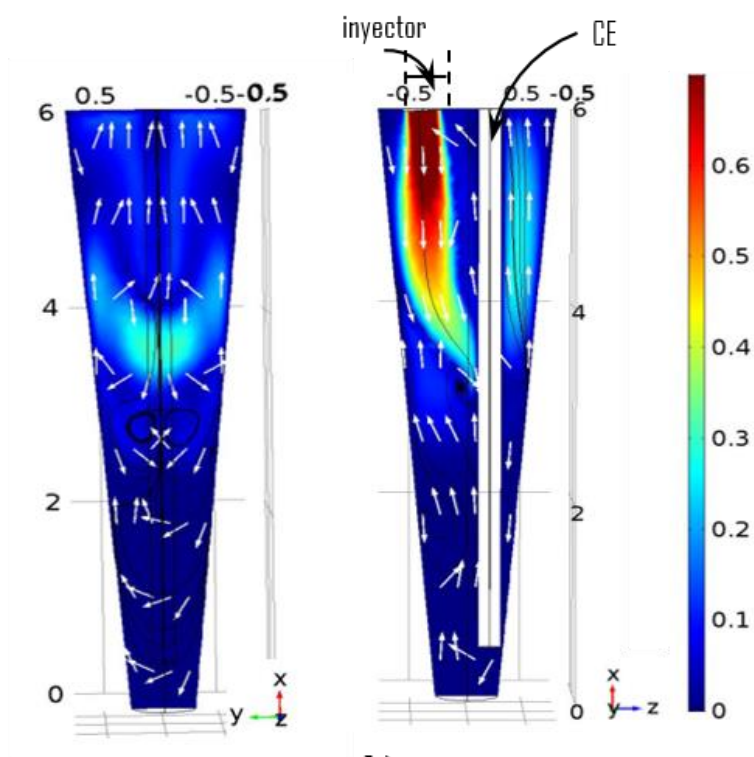
$$L_{entrada} \nabla_t \cdot [-p\mathbf{I} + \mu(\nabla_t \mathbf{u} + (\nabla_t \mathbf{u})^T)] = -p_{entrada} \mathbf{n} \quad (4.8)$$

$$L_{salida} \nabla_t \cdot [-p\mathbf{I} + \mu(\nabla_t \mathbf{u} + (\nabla_t \mathbf{u})^T)] = -p_{salida} \mathbf{n} \quad (4.9)$$

La separación $H_{inyector}$, fue variada con el fin de evaluar el efecto sobre los perfiles de velocidad en el interior de la punta y de esta forma establecer cuáles son las condiciones en que el fluido se estanca en la superficie de estudio. Las simulaciones incluyeron, $H_{inyector}$ de 1, 3 y 6 mm. En la Figura 4.14, se muestran las imágenes de las simulaciones realizadas a 1 y 6 mm, las cuales presentan los efectos más significativos.



a)



b)

Figura 4.14. Perfiles de velocidad resultantes de la simulación donde: **a)** 1 mm y **b)** 6 mm.

En las imágenes de la Figura 4.14, las flechas blancas indican la dirección del flujo, las líneas negras la turbulencia y las zonas con estancamiento se pueden identificar con el gradiente de color. Con una separación de H_{inyector} igual a 1 mm, el flujo de electrolito produjo un aumento significativo en el movimiento del electrolito en las inmediaciones de la superficie de estudio, lo cual es indicativo de que el electrolito es renovado completamente. Sin embargo, cuando la separación aumenta, por ejemplo, para H_{inyector} igual a 3 mm, la velocidad de flujo disminuye y al incrementarse a H_{inyector} (6 mm), el efecto del flujo es prácticamente despreciable (electrolito estancado).

Los resultados obtenidos con la simulación concuerdan con los resultados obtenidos experimentalmente para el valor de la corriente límite mostrado en la Figura 4.9. Para una separación grande entre el inyector y la superficie de estudio (H_{inyector}), el electrolito se estanca en la superficie metálica y el voltamperogram denota un sistema controlado por la transferencia de masa en estado no estacionario. Bajo estas condiciones, la mayor parte del flujo de electrolito que entra a la punta de la micropipeta por medio del inyector, retorna de nuevo a través de las aberturas existentes entre el inyector y el contraelectrodo. El caso contrario cuando H_{inyector} es 1 mm el sistema es controlado por la transferencia de masa, producto de la renovación constante de electrolito.

4.3.8 Determinación del coeficiente de transferencia de masa

Una posible aplicación de la configuración experimental propuesta para la microcelda electroquímica es la determinación de coeficientes de transferencia de masa en sistemas y el estudio de mecanismos de reacción. Con base a los datos de las corrientes límite obtenidas en diferentes condiciones de flujo y de algunos

parámetros geométricos del sistema, es posible deducir los coeficientes de transferencia de masa. En la Tabla 4.1, se resumen los valores de flujo de electrolito (Q), velocidad de flujo (v_f), número de Reynolds (Re), densidad de corriente límite (j_i), número de Sherwood (Sh) y el coeficiente de transferencia de masa kd , calculados mediante las ecuaciones 4.10 a 4.13.

$$v_f = \frac{Q}{A_{inyector}} \quad (4.10)$$

$$Re = \frac{v_f d_{inyector}}{\nu} \quad (4.11)$$

$$Sh = \frac{j_i \cdot d_{inyector}}{n \cdot F \cdot D_A \cdot C^*} \quad (4.12)$$

$$kd_{exp} = \frac{i_{lim}}{nFA C^*} \quad (4.13)$$

Donde $A_{inyector}$ es el área de sección transversal del inyector ($9.621 \times 10^{-8} \text{ m}^2$), $d_{inyector}$ es el diámetro del inyector ($3.50 \times 10^{-4} \text{ m}$), ν la viscosidad cinemática ($8.93 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$), n el número de electrones transferidos (eq/mol), F es la constante de Faraday (C/eq), D_A es el coeficiente de difusión del par ferrocianuro/ferricianuro (7.6×10^{-10} y $6.3 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$)¹⁸, C^* es la concentración de las especies electroactivas en el seno de la solución (10 mol/m^3) y A es el área del electrodo de trabajo ($1.96 \times 10^{-7} \text{ m}^2$).

Tabla 4.1. Parámetros usados para la correlación empleando el sistema ferricianuro/ferrocianuro de potasio (10 mM) y KNO₃ 1 M.

$Q \times 10^{-8}$ (m ³ /s)	v_f (m/s)	Re	[Fe(CN) ₆] ³⁻				[Fe(CN) ₆] ⁴⁻			
			kd_{exp} (m/s)	j_i (A/m ²)	Sh_{exp}	Sh_{corr}	kd_{exp} (m/s)	$-j_i$ (A/m ²)	Sh_{exp}	Sh_{corr}
2.67	0.28	108.6	5.5x10 ⁻⁶	5.4	2.5	2.8	4.5x10 ⁻⁶	4.4	2.5	2.9
3.50	0.36	142.6	9.9x10 ⁻⁶	9.6	4.6	3.9	1.0x10 ⁻⁵	9.7	5.6	4.3
5.83	0.61	237.6	1.5x10 ⁻⁵	14.3	6.8	7.5	1.4x10 ⁻⁵	13.5	7.7	8.5
8.00	0.83	325.9	2.5x10 ⁻⁵	23.7	11.3	11.2	2.6x10 ⁻⁵	25.4	14.6	13.1
9.50	0.99	387.0	3.0x10 ⁻⁵	29.3	14.0	13.9	2.8x10 ⁻⁵	26.6	15.3	16.5

A partir de los resultados mostrados en la Tabla 4.1, es posible identificar que la microcelda electroquímica trabaja en un régimen laminar, aun a flujos elevados (5.7 mL/min). Dadas las características geométricas del sistema. La respuesta de la corriente límite, puede describirse apropiadamente por modelos existentes para sistemas de chorro sumergidos que impactan sobre la superficie del electrodo de trabajo. Los sistemas de chorro sumergido (Immersed Microjet Impingement Electrodes, MJE) ^{19–21}, que operan en un régimen laminar ($Re < 2000$), son descritos mediante una ecuación empírica del tipo (4.14)²². En este caso el número de Schmidt (Sc , ecuación 4.15), es constante e igual a 795.2.

$$Sh = \alpha Re^a Sc^b f(H/d_{inyector}) \quad (4.14)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D_A} \quad (4.15)$$

La ecuación 4.14 puede particularizarse para este caso, tomando en cuenta la relación entre la separación y el diámetro del inyector como una constante elevada a un exponente.

$$Sh = \alpha Re^a Sc^b \left[\frac{H}{d_{injetor}} \right]^c \quad (4.16)$$

En la Figura 4.15, se muestra una gráfica en escala logarítmica del número de Reynolds $\log(Re)$ vs. $\log(Sh)$, que permitió gráficamente obtener del ajuste de los datos experimentales ($r^2=0.97$), el valor del coeficiente α (pendiente) que fue igual a 1.26.

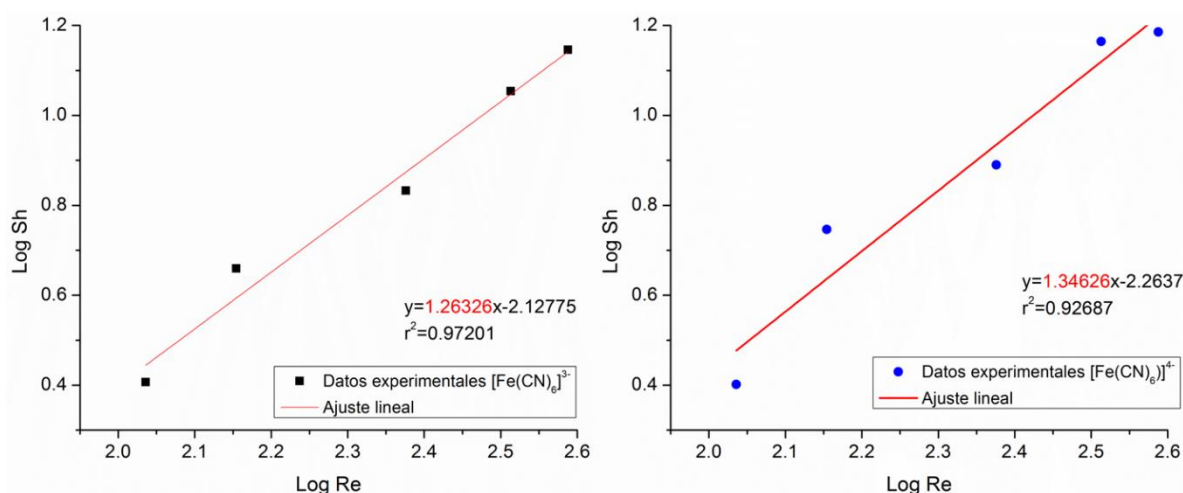


Figura 4.15. Determinación del coeficiente α para $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$.

El valor del coeficiente b se asume igual a 1/3, los valores de α y c son determinados a partir del método de ajuste por mínimos cuadrados. Los valores obtenidos para los coeficientes de la ecuación 4.16, se muestran en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Resumen de los coeficientes de la correlación empírica.

Sh	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	$[Fe(CN)_6]^{4-}$
α	0.56	0.51
a	1.26	1.35
b	0.33	0.33
c	-3.10	-3.25

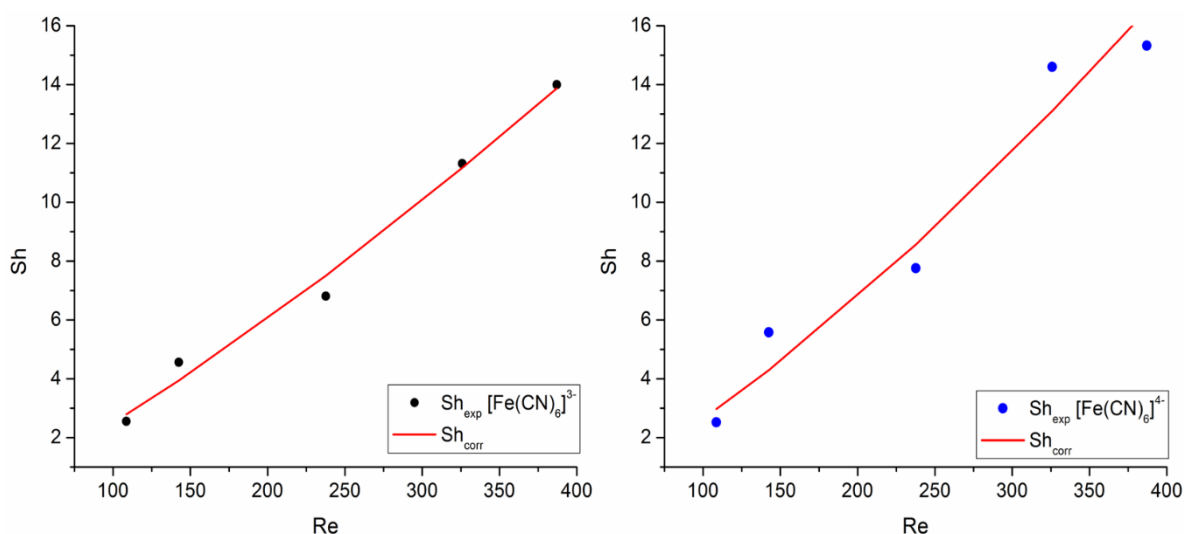


Figura 4.16. Datos experimentales y ajustados con la correlación usando los parámetros calculados con la ecuación 4.13.

La Figura 4.16, muestra los datos del número de Sherwood experimentales y los calculados a partir de la correlación empírica (ecuación 4.16). En términos generales existe un buen ajuste entre ambos valores, pero el valor obtenido para α , es considerablemente menor que el reportado para las configuraciones de los MJE^{19,23,24}, esto se debe al hecho de que en la configuración de un sistema de MJE el electrolito fluye a través de la zona adyacente del electrodo de trabajo (Figura 4.17 a). En cambio, en la microcelda, las paredes de la punta crean un contraflujo que disminuye el valor del Reynolds en las inmediaciones del electrodo de trabajo

(Figura 4.17 b), tal como se ha mostrado en la simulación por el método de elemento finito (FEM) mostrada anteriormente. La diferencia entre la velocidad de flujo a la salida del inyector y las inmediaciones del WE puede provocar que el valor de α , sea más pequeño para compensar el efecto del contraflujo.

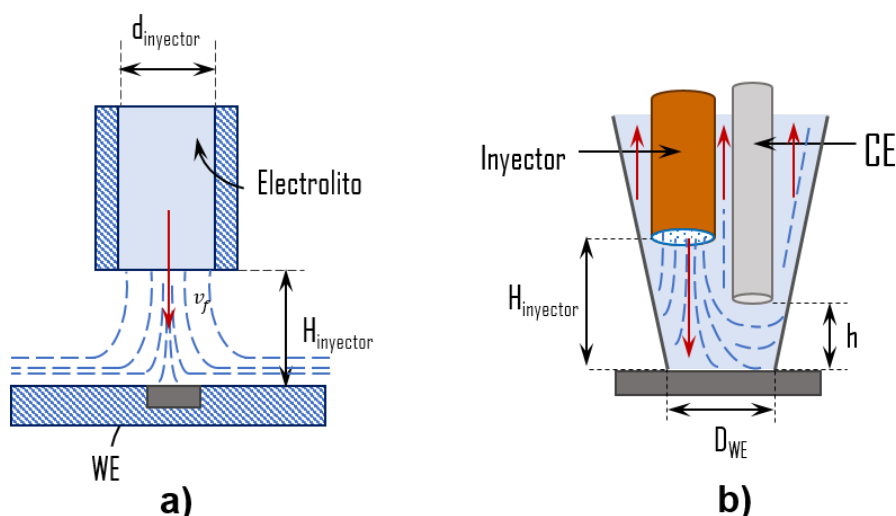


Figura 4.17. Configuración de los sistemas: **a)** MJE y **b)** microcelda electroquímica.

Los resultados de la caracterización llevada a cabo demuestran que el uso de una punta de micropipeta adaptada con un inyector de flujo en su interior puede ser una alternativa adecuada para generar un buen sellado en la superficie del WE sin la necesidad de usar una junta de silicón. La configuración propuesta, puede emplearse para realizar experimentos con condiciones de estancamiento y flujo de electrolito. Mediante la micrografía SEM de la superficie, se ha comprobado que las paredes de la punta de la micropipeta, son lo suficientemente robustas para asegurar el sello en la superficie de estudio, aún bajo condiciones de flujo sin comprometer el área de trabajo y la integridad tanto de la punta como de la muestra (WE). Las respuestas mostradas en los voltamperogramas realizadas con la microcelda con electrolito estancado se asemejaron a las obtenidas para sistemas controlados por la difusión en estado no estacionario. Por el contrario, las respuestas en los voltamperogramas con flujo de electrolito se aproximan al

comportamiento característico de técnicas con sistemas hidrodinámicos en estado estacionario.

Por otra parte, la separación entre el inyector de flujo (H_{inyector}) y el WE, es un factor condicionante para que la microcelda trabaje con electrolito estancado o con flujo de electrolito. Para H_{inyector} mayor de 3 mm, factores como el diámetro de la punta de la microcelda, la tensión superficial y la viscosidad del electrolito impiden la renovación del flujo en las proximidades del WE, generando una respuesta de corriente como la obtenida con electrolito estancado. Este comportamiento podría ser crítico para ciertas aplicaciones como: estudios de corrosión o el análisis de mecanismos electroquímicos.

Los resultados mencionados anteriormente, permitieron determinar que las condiciones óptimas para usar la microcelda electroquímica propuesta son: a) El inyector debe ser colocado con una separación de 3 mm respecto al WE, para evitar una respuesta voltamperométrica con ruido y que sea similar a la obtenida en condiciones de electrolito estancado, b) el CE debe ser ubicado en las proximidades del WE para evitar una respuesta inadecuada, c) una punta de 500 μm , siendo esta estandarizada es la opción más correcta, ya que los resultados son más reproducibles y no se requiere manufacturación adicional y d) el flujo de electrolito debe ser de 3.5 mL/min, puesto que un flujo mayor a este valor genera una respuesta en el voltamperograma con elevados niveles de ruido, ocasionado por la turbulencia generada en el interior de la punta y el impacto del electrolito con la superficie de la muestra y con un flujo menor de 3.5 mL/min podría presentar una respuesta similar a la obtenida con electrolito estancado.

La simulación por FEM del sistema ha corroborado los resultados obtenidos experimentalmente y ha permitido visualizar los perfiles de velocidad generados por

la inyección de electrolito (entrada) y salida a través de los espacios entre el mismo inyector y el CE, situados en el interior de la punta de la microcelda.

Por último, la configuración de la microcelda ha demostrado que puede ser utilizada para obtener los coeficientes de transferencia de masa locales, haciendo uso de la correlación empírica para sistemas de chorro sumergidos (MJE), mostrando con éxito el ajuste de los datos experimentales obtenidos para el sistema ferricianuro/ferrocianuro. Todos estos resultados contribuyen a afirmar que la microcelda electroquímica es una herramienta versátil que puede ser usada para estudiar diferentes procesos que se llevan a cabo de forma local.

BIBLIOGRAFÍA

1. Mabbott, G. A. An introduction to cyclic voltammetry. *J. Chem. Educ.* **60**, 697–702 (1983).
2. Van Benschooten, J., J., Heineman, Lewis, W., R., Roston, D., A., Kissinger, P., T. Cyclic voltammetry Experiment. *J. Chem. Educ.* **60**, 772–776 (1983).
3. Brownson, D. A. C. & Banks, C. E. *The handbook of Graphene Electrochemistry*. Springer London Heidelberg NY Dordrecht (2014). doi:10.1007/978-1-4471-6428-9
4. Kissinger, P. T. & Heineman, W. R. Cyclic voltammetry. *J. Chem. Educ.* **60**, 9242–5 (1983).
5. Streeter, I., Wildgoose, G. G., Shao, L. & Compton, R. G. Cyclic voltammetry on electrode surfaces covered with porous layers: An analysis of electron transfer kinetics at single-walled carbon nanotube modified electrodes. *Sensors and Actuators* **133**, 462–466 (2008).
6. Li, Yongxin, Maire, Helene C., Ito, T. Electrochemical Characterization of Nanoporous Films Fabricated from a Polystyrene-Poly (methylmethacrylate) Diblock Copolymer: Monitoring the Removal of the PMMA Domains and Exploring the Functional Groups on the Nanopore Surface. *Am. Chem. Soc.* **23**, 12771–12776 (2007).
7. Zang, J. B., Wang, Y. H., Zhao, S. Z., Bian, L. Y. & Lu, J. Electrochemical properties of nanodiamond powder electrodes. *Diam. Relat. Mater.* **16**, 16–20 (2007).
8. Andreatta, F. & Fedrizzi, L. The use of the electrochemical micro-cell for the investigation of corrosion phenomena. *Electrochim. Acta* **203**, 337–349 (2016).

9. Du, C., Tan, Q., Yin, G. & Zhang, J. Rotating Disk Electrode Method. *Rotating Electrode Methods Oxyg. Reduct. Electrocatal.* 171–198 (2014). doi:10.1016/B978-0-444-63278-4.00005-7
10. Deslouis, C. & Tribollet, B. Transient Mass Transfer at a Coated Rotating Disk Electrode Diffusion and Electrohydrodynamical Impedances. *J. Electrochem. Soc. Technol.* **134**, 2496–2501 (1987).
11. Eisenberg, M., Tobias, C. W. & Wilke, C. R. Ionic Mass Transfer and Concentration Polarization at Rotating Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **101**, 306–320 (1954).
12. Vargas, R., Borrás, C., Mostany, J. & Scharifker, B. R. Kinetics of surface reactions on rotating disk electrodes. *Electrochim. Acta* **80**, 326–333 (2012).
13. Macpherson, J. V., Jones, C. E., Barker, A. L. & Unwin, P. R. Electrochemical imaging of diffusion through single nanoscale pores. *Anal. Chem.* **74**, 1841–1848 (2002).
14. Hassel, A. W. & Lohrengel, M. M. The scanning droplet cell and its application to structured nanometer oxide films on aluminium. *Electrochim. Acta* **42**, 3327–3333 (1997).
15. Perren, R. A., Suter, T. A., Uggowitzer, P. J. & Weber, L. Corrosion resistance of super duplex stainless steels in chloride ion containing environments: Investigations by means of a new microelectrochemical method. *Corros. Sci.* **43**, 707–726 (2001).
16. Sánchez, M., Gamby, J., Perrot, H., Rose, D. & Vivier, V. Microelectrochemistry of copper in NaCl solution: Comparison between conventional microelectrode and microelectrochemical cell. *Electrochem. commun.* **12**, 1230–1232 (2010).
17. Arjmand, F. & Adriaens, A. Investigation of 304L stainless steel in a NaCl solution using a microcapillary electrochemical droplet cell: Comparison with

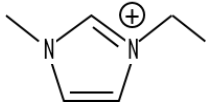
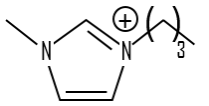
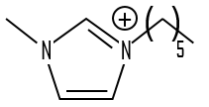
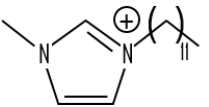
- conventional electrochemical techniques. *Electrochim. Acta* **59**, 222–227 (2012).
18. Rooney, M. B., Coomber, D. C. & Bond, A. M. Achievement of Near-Reversible Behavior for the $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ Redox Couple Using Cyclic Voltammetry at Glassy Carbon, Gold, and Platinum Macrodisk Electrodes in the Absence of Added Supporting Electrolyte. *Anal. Chem.* **72**, 3486–3491 (2000).
 19. Cannan, S. & Unwin, P. R. Characterization and Assessment of the Microjet Electrode as a Detector for HPLC. *Electroanalysis* **16**, 712–718 (2004).
 20. Melville, James L., Coles, Barry A., Compton, Richard G., Simjee, Nafeesa, Macpherson, J. V. & Unwin, P. R. Hydrodynamics and Mass Transport in Wall Tube and Microjet Electrodes. Simulation and Experiment for Micrometer-Scale Electrodes. *J. Phys. Chem.* **107**, 379–386 (2003).
 21. Melville, J., Simjee, N., Unwin, P. R., Coles, B. A. & Compton, R. G. Hydrodynamics and Mass Transport in Wall Tube and Microjet Electrodes.1. Finite Element Simulations. *J. Phys. Chem.* **106**, 2690–2698 (2002).
 22. Chin, D. -T., Tsang, C.-H. Mass Transfer to an Impinging Jet Electrode. *J. Electrochem. Soc.* **125**, 1461 (1978).
 23. Macpherson, J. V, Beeston, M. A. & Unwin, P. R. Imaging Local Mass-transfer Rates within an Impinging Jet and Studies of Fast Heterogeneous Electron-transfer Kinetics using the Microjet Electrode. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **91**, 899–904 (1995).
 24. Simjee, N., Unwin, P. R. & Macpherson, J. V. Hydrodynamic Modulation Voltammetry with a Dual Disk Chopped Flow-Microjet Electrode (CF-MJE). *Electroanalysis* **15**, 1445–1452 (2003).

CAPÍTULO 5

Líquidos iónicos como inhibidores de corrosión.

Como fue mencionado en el Capítulo 2, sección 2.3.1.1, existen estudios en la literatura que indican que los líquidos iónicos tienen una baja toxicidad¹, estabilidad térmica² y pueden emplearse como inhibidores de corrosión (IC)¹⁻¹⁵, factores que los convierten en una alternativa viable para reemplazar otros inhibidores de mayor toxicidad, y en algunos casos, clasificados como carcinogénicos^{6,16}, tales como, cromatos, fosfatos y nitritos¹⁷. En la presente tesis se evaluaron cuatro líquidos iónicos derivados de imidazolio como inhibidores de corrosión (Tabla 5.1), cuyas moléculas están compuestas de un anión (en su mayoría cloruros) y de un catión tipo imidazolio, con diferente longitud de cadena alquílica unida al anillo aromático, siendo el cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio (EmimCl⁻), el líquido iónico de cadena más corta y el cloruro de 1-dodecil-3-metilimidazolio (C₁₂mimCl⁻), el de cadena alquílica más larga. Los líquidos iónicos con diferentes longitudes de cadena de carbonos fueron evaluados para determinar la tendencia entre el tamaño de la cadena alquílica y un posible incremento en la eficiencia de inhibición de acero en medio ácido.

Tabla 5.1. Líquidos iónicos evaluados como inhibidores de corrosión.

NOMBRE	MOLECULA		CLAVE	MARCA
	CATIÓN	ANIÓN		
Cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio	 (C ₆ H ₁₁ N ₂)	Cl ⁻	EmimCl ⁻	io-li-tec
Bromuro de 1-butil-3-metilimidazolio	 (C ₈ H ₁₅ N ₂)	Br ⁻	BmimBr ⁻	Sintetizado en UdeG
Cloruro de 1-hexil-3-metilimidazolio	 (C ₁₀ H ₁₉ N ₂)	Cl ⁻	HmimCl ⁻	Green Solutions
Cloruro de 1-dodecil-3-metilimidazolio	 (C ₁₆ H ₃₁ N ₂)	Cl ⁻	C ₁₂ mimCl ⁻	io-li-tec

5.1 Metodología experimental

La evaluación del desempeño de los cuatro líquidos iónicos empleados como inhibidores de corrosión, se llevó a cabo por el método de pérdida de peso, polarización potenciodinámica y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) en una celda electroquímica de tamaño convencional (Macroescala) y una microcelda electroquímica con y sin flujo de electrolito (Microescala).

- **Macroescala:** Este arreglo implica el uso de una celda de tres electrodos tradicional de dimensiones convencionales.

- **Microescala:** Este arreglo involucra el uso de la microcelda electroquímica descrita en el Capítulo 3.

Las pruebas en la microcelda se realizaron con y sin flujo de electrolito para la evaluación de la eficiencia de inhibición de corrosión ($EI\%$) de los diferentes líquidos iónicos investigados. Se busca aprovechar las ventajas de la microcelda para caracterizar electroquímicamente el sistema y comparar los resultados obtenidos con las pruebas electroquímicas en muestras de tamaño convencional. Es oportuno señalar que las pruebas a microescala solo se realizaron con el líquido iónico que presenta el mejor desempeño como inhibidor de corrosión en las pruebas realizadas a macroescala.

Las siguientes normas ASTM fueron aplicadas en el desarrollo de la parte experimental de la tesis:

- **G 3-89** (Prácticas estándar para convenciones aplicables a medidas electroquímicas en pruebas de corrosión).
- **G 5-94** (Método de prueba estándar para realizar medidas de polarización anódica potencioestática y potenciodinámica).
- **G 59-97** (Método de prueba estándar para realizar mediciones de resistencia a la polarización potenciodinámica).
- **G 102-89** (Prácticas estándar para el cálculo de velocidades de corrosión e información relacionada a mediciones electroquímicas).

5.1.1 Preparación de los testigos metálicos

En las pruebas de corrosión se emplearon como electrodos de trabajo (WE), muestras de acero (99.5% de pureza, GoodFellow). Los testigos usados en las pruebas de pérdida de peso tuvieron un área de 4 cm². Previamente, los testigos fueron sometidos a un procedimiento de limpieza, que consistió en desbastar la superficie con lija de carburo de silicio, SiC (grano 400 a 1000 partículas abrasivas/pulgada). La superficie de las láminas fue lijada por ambas caras, con el fin de remover las impurezas completamente (polvo del ambiente, rebabas de corte o restos de pulimento). Después del desbastado, los testigos fueron limpiados con etanol (para remover la grasa proveniente de la manipulación de la muestra) y se dejaron secar a temperatura ambiente, antes de ser sumergidos en los medios de HCl 0.1 M con y sin inhibidor.

Para llevar a cabo las pruebas electroquímicas a macroescala, los electrodos de trabajo (WE) se construyeron a partir de láminas de Fe de 3 cm de longitud y 1 cm de ancho, dejando expuesto solo 1 cm² de área. El área de exposición se limitó recubriendo parte de la superficie y los bordes de la lámina con resina epóxica traslúcida (marca RESITOL), la cual se dejó curar durante 24 horas antes de usarse los testigos en la experimentación (Figura 5.1).

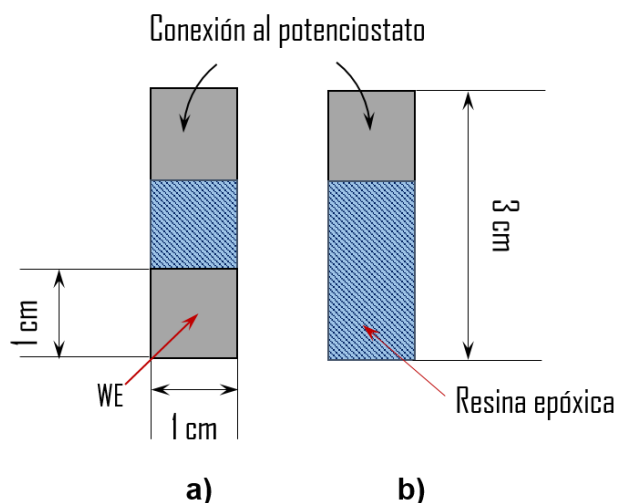


Figura 5.1. Esquema de la fabricación de los WE: **a)** Cara de exposición y **b)** Cara aislada.

Las pruebas con la microcelda electroquímica se efectuaron sobre láminas de Fe, con un área de exposición de $1.96 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$, que corresponde al área de una punta de micropipeta de 500 μm de diámetro. Previamente, las superficies de Fe fueron desbastadas con lija de SiC (grano 600 a 2000 partículas abrasivas/pulgada) hasta obtener un terminado espejo (Figura 5.2). Posteriormente, las superficies pulidas fueron enjuagadas con agua desionizada y etanol (98% de pureza, marca PANREAC) para remover las impurezas remanentes, tales como, partículas de abrasivo provenientes del pulido y/o grasa adherida resultante de la manipulación de la muestra. Después, las láminas se secaron a temperatura ambiente y se fijaron al portamuestras. El procedimiento utilizado para fijar las láminas consistió en colocar una cinta adhesiva (Masking tape 3M) en el borde de la misma tomando una sección de 3 mm aproximadamente sobre la muestra (Ver Figura 5.2).

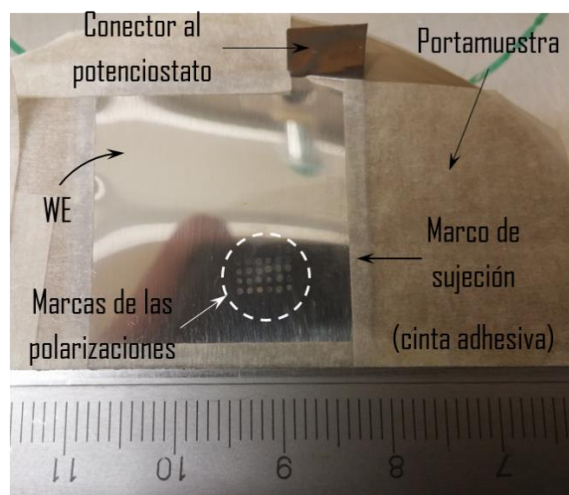


Figura 5.2. Lámina de acero en el portamuestras.

5.1.2 Preparación de los medios

En todas las pruebas se empleó como blanco una solución 0.1 M de HCl (37% de pureza, densidad de 1.19 g/mL, marca PANREAC). La preparación del medio corrosivo con inhibidor se realizó adicionando 100 ppm de inhibidor al medio de HCl 0.1 M. Los medios de HCl con inhibidor partieron de una disolución inicial de 5000 ppm (“Solución madre”), ya que los LI’s requieren disolverse en propanol (98% de pureza, marca PANREAC) antes de ser agregados al medio ácido.

En las pruebas llevadas a cabo a macroescala se emplearon alícuotas de 50 mL con y sin inhibidor. Mientras que en las pruebas realizadas a microescala se usaron alícuotas de 3 mL en experimentos con electrolito estancado y 1 L para experimentos con flujo de electrolito. Es conveniente mencionar que siempre se empleó electrolito nuevo para cada prueba, sin que hubiera recirculación.

5.1.3 Condiciones para realizar las pruebas

El procedimiento utilizado para las pruebas de pérdida de peso consistió en determinar el peso inicial de cada testigo (al finalizar el procedimiento de limpieza descrito en la sección 5.1.1), empleando una balanza analítica. Enseguida, cada testigo se colocó en un vial de vidrio y se adicionó 3 mL de electrolito (con y sin inhibidor), los cuales fueron mantenidos a temperatura ambiente y aireados. La prueba gravimétrica tuvo una duración de 7 días, debido al pequeño espesor de los testigos de acero (1 mm). Una vez cumplido el período de exposición, se siguió el procedimiento de limpieza para eliminar la capa de óxido formada en la superficie de los testigos que resulta de su exposición a los medios. El procedimiento de limpieza consistió en retirar cada testigo del medio en el que fueron sumergidos, enjuagarlos con agua abundante y cepillarlos ligeramente. Después, se siguió el procedimiento de limpieza para los testigos de Fe establecido por la norma ASTM G1-03 (Tabla 5.2).

Tabla 5.2. Condiciones para remover la capa de óxido de la superficie de los testigos de Fe.

MATERIAL	DISOLUCIÓN DE LIMPIEZA	TIEMPO (min)	TEMPERATURA (°C)
	10 g de NaOH (Panreac)		
Fe	1 g de cinc granulado (Aldrich-Chemie)	30 a 40	80 a 90
	50 mL de agua desionizada		

Una vez finalizada la limpieza de acuerdo a la normatividad, los testigos fueron enjuagados nuevamente con agua desionizada y cepillados ligeramente, para eliminar los posibles restos de la capa de óxido de su superficie. Finalmente, cada

testigo se limpió con etanol para remover posibles impurezas orgánicas en su superficie y se dejaron secar a temperatura ambiente.

Las pruebas de polarización y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) en macroescala se llevaron a cabo en una celda de vidrio de tres electrodos convencional, donde se usaron láminas de acero (99.5% de pureza, 1 mm de espesor, GoodFellow) como electrodos de trabajo (WE) con un área de exposición de 1 cm². Una barra de grafito (7.5 cm de largo y 6 mm de diámetro) como contraelectrodo y un electrodo de calomel saturado (SCE), marca Radiometer Analytical Modelo REF421, como electrodo de referencia (RE). Por otra parte, las pruebas en microescala se llevaron a cabo en una microcelda electroquímica con el mismo arreglo experimental descrito en el Capítulo 3.

Las pruebas de polarización y EIS (macroescala y microescala) se llevaron a cabo a temperatura ambiente en un potenciostato/galvanostato AUTOLAB 4.9 (Aut84698/PGSTAT302N), el cual tiene instalado un módulo de impedancia. Los experimentos se realizaron por triplicado para verificar la reproducibilidad. La adquisición de datos experimentales se hizo en una PC y el software comercial NOVA 1.7.

Todas las pruebas de polarización potenciodinámica a macroescala y microescala consistieron en un barrido de potencial de ± 250 mV desde el potencial de circuito abierto (OCP), a una velocidad de barrido del potencial de 0.001 y 0.005 V/s, respectivamente. El tiempo de estabilización del OCP fue de 10 minutos. El WE se limpió después de cada medición con una lija de SiC (grado 400 y 1000 partículas abrasivas/pulgada) para desbastar la superficie. En ambos tipos de medida, el barrido de potencial se realizó desde valores negativos a valores positivos de potencial.

La evaluación del líquido iónico como inhibidor en la microcelda en condiciones de electrolito estancado se hizo en 24 puntos seleccionados sobre la superficie del Fe, tal y como se muestra en el esquema de la Figura 5.3, tanto para electrolitos con y sin inhibidor.

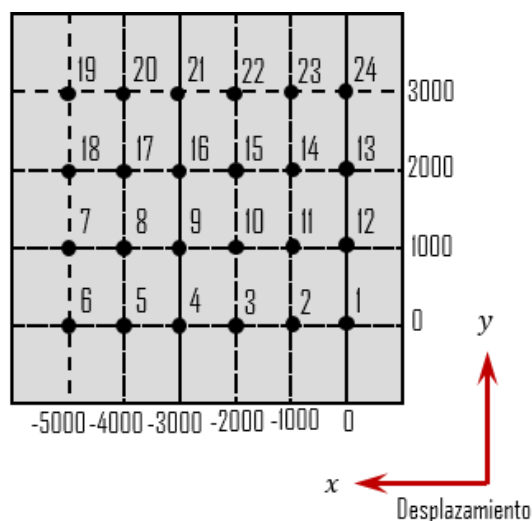


Figura 5.3. Esquematización de la ruta empleada para los mapeos superficiales.

En las pruebas realizadas con flujo de electrolito se efectuaron 3 puntos sobre la superficie y se varió el flujo de electrolito en un intervalo de 1.6 a 3.5 mL/min. Las pruebas de EIS se llevaron a cabo a un solo flujo de 3.5 mL/min.

El análisis de los datos experimentales se realizó empleando una herramienta complementaria para trazar las pendientes de Tafel del software OriginPro 8.5. Las pendientes fueron trazadas a sobrepotenciales mayores de ± 120 mV y a partir de estas, se determinó la velocidad de corrosión (V_{corr}). De las curvas de polarización se obtuvieron las pendientes de Tafel a ± 120 mV/década del potencial de corrosión (E_{corr}), a fin de obtener la pendiente catódica y anódica, de su intersección se

obtiene la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) A/cm² y el potencial de corrosión (E_{corr}) en V.

Las pruebas de EIS se llevaron a cabo variando el tiempo de exposición de las muestras a los medios con y sin inhibidor, realizándose tres pruebas consecutivas con un intervalo de frecuencia de 100 kHz a 0.01 Hz y una amplitud de 0.01 V. El procedimiento empleado para la realización de las pruebas consistió en: una vez posicionada la punta de micropipeta sobre la superficie de estudio o el electrodo de dimensiones estándar (1 cm²) en la celda de vidrio, se inicia la primera prueba ($t_0=0$ min) y al terminar se esperaron 15 minutos ($t_1=15$ min) para iniciar la segunda prueba. Después, al finalizar la prueba a t_1 , se da un tiempo de 15 minutos ($t_2=30$ min) nuevamente para realizar la última prueba, es decir, los tiempos de espera entre cada prueba (t_0 , t_1 y t_2), son medidos inmediatamente al finalizar la prueba anterior. El análisis de los datos experimentales de las pruebas de EIS se lleva a cabo con ayuda del software NOVA 1.7, ajustando los datos experimentales a los diferentes circuitos equivalentes.

5.2 Resultados y discusión

5.2.1 Macroescala

Una forma simple de evaluar si un líquido iónico tiene propiedades de inhibidor de corrosión o no, consiste en llevar a cabo pruebas de pérdida de peso (método gravimétrico). Este método permite de forma simple determinar la velocidad de corrosión (V_{corr}) evaluando las diferencias de peso que experimenta el testigo al ser expuesto a HCl 0.1 M con y sin inhibidor.

La velocidad de corrosión (V_{corr}), se evaluó de acuerdo a la ecuación 5.1, en donde $w_{inicial}$; es el peso del testigo antes de ser sumergido en el medio en gramos, w_{final} ; el peso del testigo al final de la prueba en gramos, Δw ; la diferencia de peso en gramos (ecuación 5.2), t ; el tiempo que dura la prueba en días (en este caso $t=7$ días), ρ ; densidad del metal en g/cm^3 (7.86), A ; el área del testigo en cm^2 ($A=4$) y 3650 es un factor de conversión para obtener la velocidad de corrosión en mm/año .

$$V_{corr} \left[\frac{\text{mm}}{\text{año}} \right] = 3650 \frac{\Delta w}{\rho A t} \quad (5.1)$$

$$\Delta w = w_{inicial} - w_{final} \quad (5.2)$$

La eficiencia de inhibición se evaluó a partir de la diferencia de peso (Δw) que experimentan los testigos al ser expuestos a los diferentes medios de acuerdo a la ecuación 5.3¹⁸⁻²¹.

$$EI(\%) = \left[\frac{\Delta w^0 - \Delta w^{inh}}{\Delta w^0} \right] * 100 \quad (5.3)$$

Donde Δw^0 es el peso del testigo después de la prueba en el blanco y Δw^{inh} es el peso del testigo después de la prueba en presencia del inhibidor.

En la Tabla 5.3, se resumen los parámetros obtenidos de las pruebas de pérdida de peso para los testigos en presencia de los medios con y sin inhibidor, tales como la diferencia de peso (Δw), velocidad de corrosión (V_{corr}) y la eficiencia de inhibición ($EI\%$).

Tabla 5.3. Parámetros resultantes de las mediciones de pérdida de peso para los testigos de Fe con y sin inhibidor.

MEDIO	Δw (g)	V_{corr} (mm/año)	EI(%)
HCl 0.1 M	0.0248	2.88	0
EmimCl ⁻	0.0228	2.65	8
BmimBr ⁻	0.0215	2.50	13
HmimCl ⁻	0.0123	1.43	50
C ₁₂ mimCl ⁻	0.0050	0.58	80

Los resultados de la prueba de pérdida de peso (Tabla 5.3), muestran claramente que el líquido iónico que tiene las mejores propiedades como agente inhibidor de corrosión en el medio de prueba es el C₁₂mimCl⁻, con una eficiencia de inhibición del 80%, valor que fue superior a las eficiencias presentadas por los otros líquidos iónicos. El valor de la eficiencia de inhibición del C₁₂mimCl⁻, sugiere que el líquido iónico puede estar recubriendo la superficie del acero y evitando la reacción del Fe con el medio corrosivo (HCl 0.1 M), lo que se traduce en una pérdida mínima de material (0.58 mm/año).

La Tabla 5.3, muestra la tendencia entre la longitud de la cadena alquílica en el catión y la eficiencia de inhibición, el orden de eficiencia de inhibición fue como sigue:

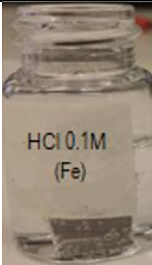
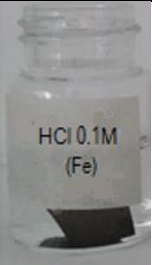
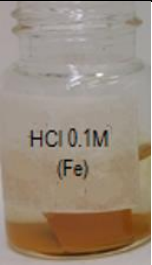
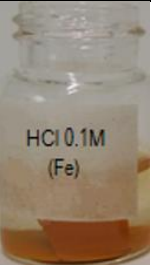

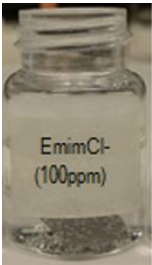
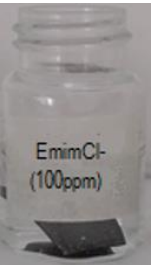
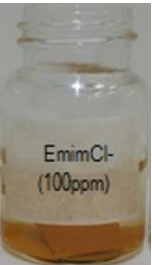
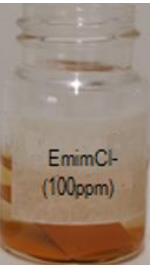


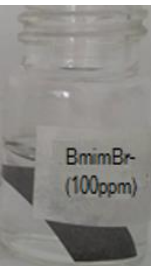
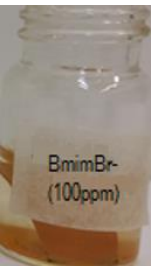
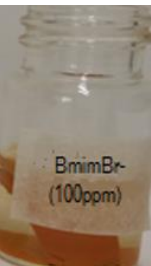

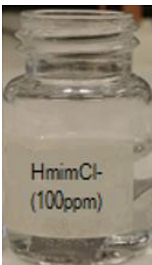
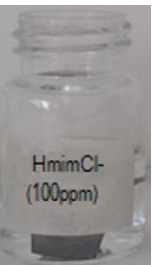
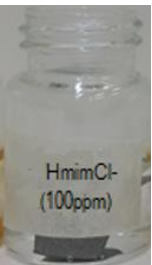
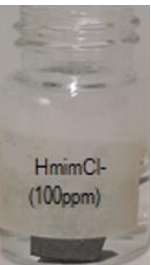

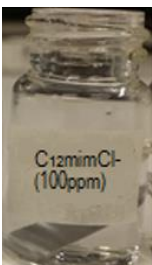
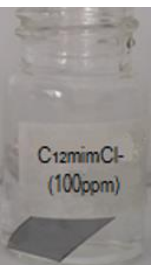
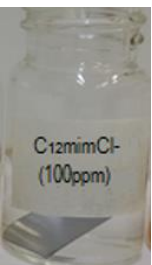
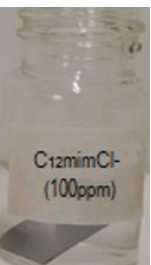



Si se comparan los líquidos iónicos con cadenas cortas, por ejemplo, BmimBr⁻ y EmimCl⁻, pero con diferente anión (Cl⁻ o Br⁻), la eficiencia de inhibición del líquido

iónico con bromuro como contraión fue mayor (13%) que la del líquido iónico con cloruro como contraión (8%), es decir, $\text{BmimBr}^+ > \text{EmimCl}^-$. Sin embargo, se mantiene la misma tendencia de que un líquido iónico con cadena más larga en el catión presenta una mejora en la eficiencia de inhibición.

El método de pérdida de peso no solo permitió cuantificar la velocidad de corrosión de los diferentes testigos, sino también visualizar la evolución de la superficie del testigo en el medio en función del tiempo. Tal como, el grado de protección brindado durante el período de prueba, mediante una inspección visual de cada testigo (Tabla 5.4). Por ejemplo, en el caso del blanco, se apreció la formación de una capa de óxido de color negro, que es característico de la presencia de magnetita (Fe_3O_4)²². Después del segundo día de prueba, la capa evolucionó hasta formar una capa porosa de color rojizo que corresponde a Fe_2O_3 ²². Este mismo efecto se observó para los testigos en presencia de EmimCl^- y BmimBr^+ . Para el líquido iónico HmimCl^- , no se observó la formación de la capa rojiza en la superficie y el testigo no muestra cambios físicos significativos, con una eficiencia de inhibición de 50%. En el caso del líquido iónico de mayor longitud alquílica en el catión ($\text{C}_{12}\text{mimCl}^-$), el testigo permaneció sin cambios aparentes a lo largo de toda la prueba, lo que coincide con una elevada eficiencia de inhibición (80%).

Tabla 5.4. Pérdida de peso para Fe en los medios de HCl 0.1M con y sin inhibidor por un período de 7 días.

MEDIO	DURACIÓN DE LA PRUEBA (día)				FINAL
	0	2	6	7	
HCl 0.1M					
EmimCl ⁻					
BmimBr ⁻					
HmimCl ⁻					
C ₁₂ mimCl ⁻					

Se visualizó por medio de SEM la superficie de los testigos por pérdida de peso a dos aumentos diferentes (2500 y 50000 x) y se valoró tanto el daño ocasionado o el nivel de protección aportado por cada líquido iónico. En el Apéndice III, se muestran las micrografías de las superficies de los testigos que fueron expuestos a medios con y sin inhibidor. A continuación, solo se muestran las micrografías del blanco y el testigo en presencia del líquido iónico de mayor eficiencia de inhibición, i.e., $C_{12}mimCl^-$.

En la Figura 5.4, se muestran las micrografías de la superficie del blanco, en donde no se observan las líneas de pulido generadas durante la preparación del testigo, estas desaparecen como resultado de la disolución del metal en contacto con el HCl 0.1 M. A una escala de tamaño menor se aprecian las capas de hierro siguiendo los planos cristalográficos del metal empalmados uno sobre otro (Figura 5.4 b).

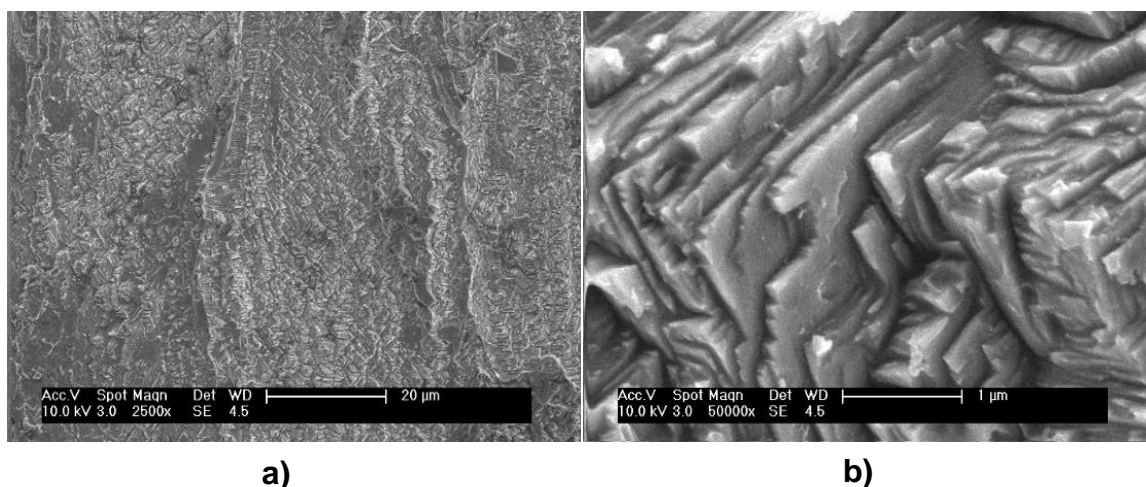


Figura 5.4. Micrografía para Fe con HCl 0.1 M: **a)** 2500 x y **b)** 50000 x.

Por otra parte, de la apariencia de las micrografías de la superficie del testigo expuestas a HCl, pero con la presencia de $C_{12}mimCl^-$ (Figura 5.5), se infiere la presencia de una película de líquido iónico aislante en su superficie (Figura 5.5 b), que limita el enfoque apropiado de la muestra con el SEM.

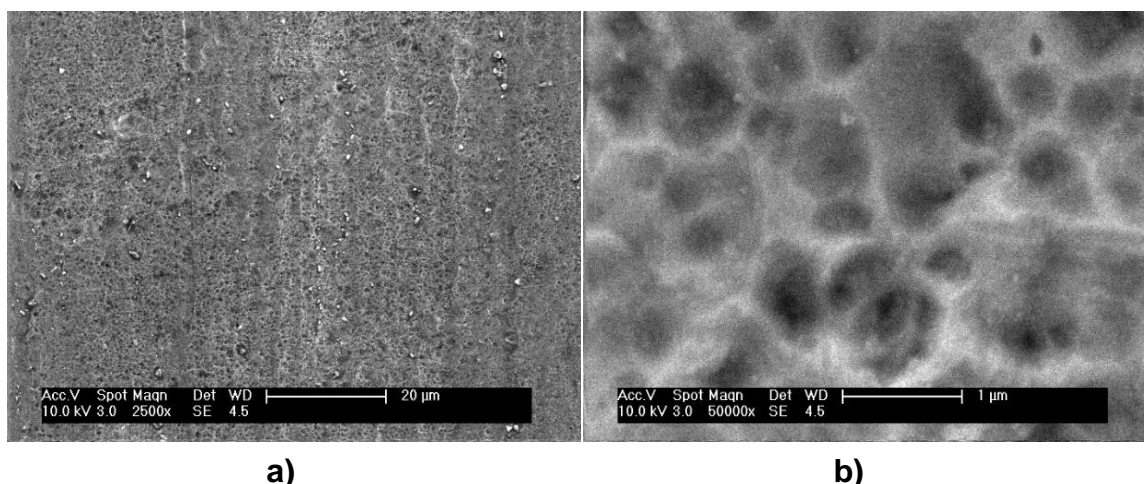


Figura 5.5. Micrografía para Fe con la adición de 100 ppm de $C_{12}mimCl$ al medio de HCl 0.1 M: **a)** 2500 x y **b)** 50000 x.

Una alternativa más para evaluar el desempeño de los líquidos iónicos como inhibidores de corrosión es por medio de la medición de la velocidad de corrosión (V_{corr}) y la eficiencia de inhibición ($EI\%$), empleando pruebas de polarización potenciodinámicas (Figura 5.6).

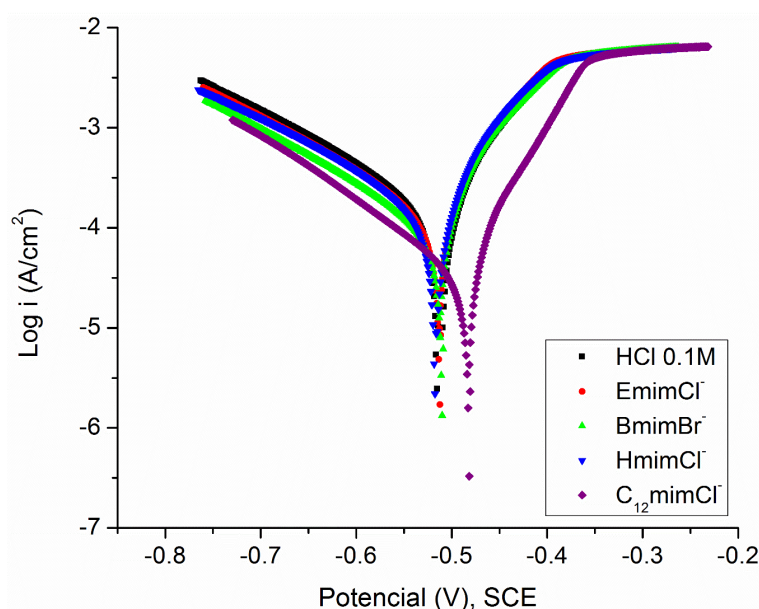


Figura 5.6. Curvas de polarización para Fe en medios de HCl 0.1 M, con y sin inhibidor (100 ppm).

En la Tabla 5.5 se muestran los valores promedio obtenidos de las curvas de polarización realizadas por triplicado de los parámetros electroquímicos medidos, tales como: potencial de corrosión (E_{corr}), densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), velocidad de corrosión (V_{corr}), pendiente de Tafel catódica (β_c), pendiente de Tafel anódica (β_a) y la eficiencia de inhibición ($EI\%$). La evaluación de V_{corr} y $EI\%$, se hace empleando las ecuaciones 2.8 y 2.9 (Capítulo 2), respectivamente. Cuyas expresiones requieren de los siguientes datos: $M_{Fe} = 55.847$ g/mol, $n = 2$ y $\rho_{Fe} = 7.86$ g/cm³.

Tabla 5.5. Resultados obtenidos de las curvas de polarización para Fe en medios con HCl 0.1 M y 100 ppm de inhibidor.

MEDIO	E_{corr} (mV)	i_{corr} (μ A/cm ²)	V_{corr} (mm/año)	β_c (mV/década)	β_a (mV/década)	$EI\%$
HCl 0.1M	-513	162.95	1.89	-199	75	0
EmimCl ⁻	-513	160.79	1.87	-190	66	1
BmimBr ⁻	-512	120.15	1.39	-198	59	26
HmimCl ⁻	-513	171.99	2.00	-213	74	-
C ₁₂ mimCl ⁻	-483	42.29	0.49	-161	52	74

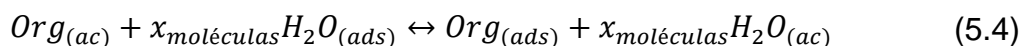
(-) Nula eficiencia de inhibición.

Nuevamente en la Tabla 5.5, se observó que el único líquido iónico con una eficiencia de inhibición elevada fue aquel que tiene la cadena alquílica de mayor tamaño, i.e, C₁₂mimCl⁻, con una eficiencia de inhibición del 74%, que corresponde a una disminución de la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), de 163 y 43 μ A/cm² para el blanco y en presencia del líquido iónico C₁₂mimCl⁻, respectivamente. El valor de la eficiencia de inhibición fue muy cercano a la obtenida de las mediciones por pérdida de peso (80%).

De manera similar si se comparan los potenciales de corrosión (E_{corr}) del blanco y la presencia del líquido iónico $C_{12}mimCl^+$, hubo un desplazamiento del potencial de corrosión de 30 mV hacia valores de potencial más nobles (positivos). Asimismo, es evidente un efecto tanto en los procesos catódicos como anódicos, al observarse los cambios en los valores de las pendientes β_c y β_a , indican que el líquido iónico tiene características de inhibidor de corrosión del tipo mixto⁷.

Como fue señalado previamente, los resultados de las pruebas de pérdida de peso y de polarización potenciodinámica, coinciden en que el líquido iónico que posee las mejores propiedades inhibitorias para Fe en HCl 0.1 M es el $C_{12}mimCl^+$. Normalmente, una eficiencia de inhibición elevada resulta de una adsorción sea física o química de la molécula del inhibidor sobre la superficie metálica, tal como ha sido reportado por otros autores Khaled⁵, Likhanova *et al*^{4,7}, Lin *et al*⁶, Lozano *et al*⁹ y Yurt *et al*³, entre otros.

El equilibrio entre la concentración de una especie en solución y la interfase metal/electrolito, puede describirse mediante una isoterma de adsorción y puede representarse por la reacción 5.4.



Donde Org ; se emplea para describir el compuesto orgánico, que en este caso es el inhibidor, que se adsorbe y desorbe sobre la superficie metálica. La adsorción tiene lugar entre la disolución acuosa que contiene el compuesto orgánico ($Org_{(ac)}$) y la superficie, implicando el desplazamiento de un número determinado de moléculas de agua ($x_{moléculas}$) por el adsorbato (inhibidor), que están adsorbidas sobre la superficie del WE ($H_2O_{(ads)}$).

Una vez que una molécula de inhibidor se adsorbe en la superficie metálica (Fe), se puede esperar un desplazamiento de un número de moléculas de agua ($x_{moléculas}$) determinado. Sin embargo, la relación de la superficie efectiva que es recubierta por el inhibidor varía dependiendo de la orientación de la molécula al adsorberse. Por esta razón, es necesario determinar la orientación del inhibidor para adsorberse sobre la superficie metálica^{1,4,5,7}. Existen estudios que reportan que las moléculas de imidazolio se orientan hacia la superficie por la zona de mayor densidad electrónica (catión)⁶, formando una barrera que evita el acceso de especies que dan lugar al proceso de corrosión.

Por otra parte, para investigar si la molécula de $C_{12}mimCl^+$ es fisisorbida o quimisorbida sobre la superficie metálica, se efectuaron una serie de pruebas de polarización potenciodinámicas, empleando medios con diferentes concentraciones de líquido iónico, $C_{12}mimCl^+$ de: 25, 50, 75, 100 y 150 ppm, cuyas eficiencias de inhibición fueron utilizadas para realizar el ajuste de los datos experimentales a los diferentes modelos de isothermas de adsorción, señalados en el Capítulo 2, sección 2.3.1.1.3.

Al mismo tiempo, con esta metodología se determinó la concentración de inhibidor que proporcionó la mayor eficiencia de inhibición de corrosión. Para el ajuste de la isoterma de adsorción se supone que el proceso de corrosión es uniforme a lo largo de la superficie, de tal forma que, puede relacionarse el valor de la velocidad de corrosión (V_{corr}) de las muestras con inhibidor con el número de sitios sin moléculas de inhibidor adsorbidas.

En la Tabla 5.6, se muestran los parámetros de las curvas de polarización obtenidas a diferentes concentraciones de inhibidor en el intervalo de 25 a 150 ppm en HCl 0.1 M. Un aumento en la concentración de $C_{12}mimCl^+$ en el medio, provocó un

aumento en la eficiencia de inhibición. Sin embargo, después de una concentración de 100 ppm, la eficiencia no varía alcanzándose un valor máximo de (74%). Por ejemplo, a una concentración de 150 ppm no existió un aumento significativo en la eficiencia de inhibición (ver Figura 5.7). Este comportamiento se debe a que las moléculas del líquido iónico empiezan a interaccionar entre ellas, produciéndose aglomeraciones (micelización) y reduciendo su interacción con la superficie metálica^{7,24}.

Tabla 5.6. Resultados obtenidos de las curvas de polarización para Fe en HCl 0.1 M y diferente concentración del líquido iónico C₁₂mimCl⁺.

MEDIO	E_{corr} (mV)	i_{corr} (μ A/cm ²)	V_{corr} (mm/año)	β_c (mV/década)	β_a (mV/década)	EI%
HCl 0.1M	-513	162.95	1.89	-199	75	0
25	-483	142.84	1.66	-221	67	12
50	-475	100.65	1.17	-199	65	38
75	-476	74.42	0.86	-181	61	54
100	-483	42.29	0.49	-161	52	74
150	-468	51.36	0.60	-171	64	68

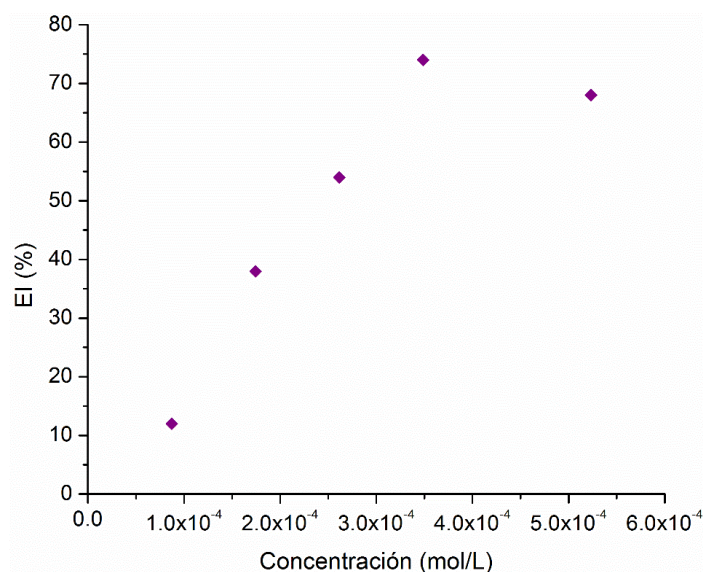


Figura 5.7. Eficiencias de inhibición obtenida con diferentes concentraciones del líquido iónico C₁₂mimCl⁺ en HCl 0.1 M.

En el Apéndice IV se resumen los ajustes efectuados con los datos experimentales para los diferentes modelos de las isothermas de adsorción (e.g., Langmuir, Temkin, Frumkin y Freundlich). En la Tabla 5.7, se ilustra una serie de parámetros, tales como, concentración de inhibidor adicionada (C , mol/L) y el grado de cobertura superficial brindada por el inhibidor (θ), cuya expresión se encuentra reportada en el Capítulo 2 (ecuación 2.19).

Tabla 5.7. Parámetros de las isothermas de adsorción para Fe en medios con y sin inhibidor ($C_{12}mimCl^-$) a diferentes concentraciones.

CONCENTRACIÓN ppm	mol/L	El%	θ	$(C/\theta) \times 10^{-4}$	$\ln C$	$\ln \left[C \left(\frac{1-\theta}{\theta} \right) \right]$	$\ln \theta$
25	8.72×10^{-5}	12.35	0.123	7.06	-9.35	-11.31	-2.09
50	1.74×10^{-4}	38.24	0.382	4.56	-8.65	-9.13	-0.96
75	2.62×10^{-4}	54.33	0.543	4.82	-8.25	-8.07	-0.61
100	3.49×10^{-4}	74.05	0.740	4.71	-7.96	-6.91	-0.30
150	5.23×10^{-4}	68.48	0.685	7.64	-7.56	-6.78	-0.38

La masa molar de $C_{12}mimCl^-$ es 286.64 g/mol

El modelo de la isoterma que mejor ajusta los datos experimentales fue el de Frumkin (ecuación 2.17, mostrada en el Capítulo 2). En este ajuste lineal, los datos tienen un coeficiente de correlación cercano a la unidad ($r^2=0.98$), tal como se muestra en la Figura 5.8. En la Tabla 5.8, aparecen los valores de r^2 , obtenidos de los ajustes empleando los otros modelos de las isothermas, así como las energías de adsorción (ΔG_{ads}^0) y la constante de equilibrio de adsorción (K_{ads}).

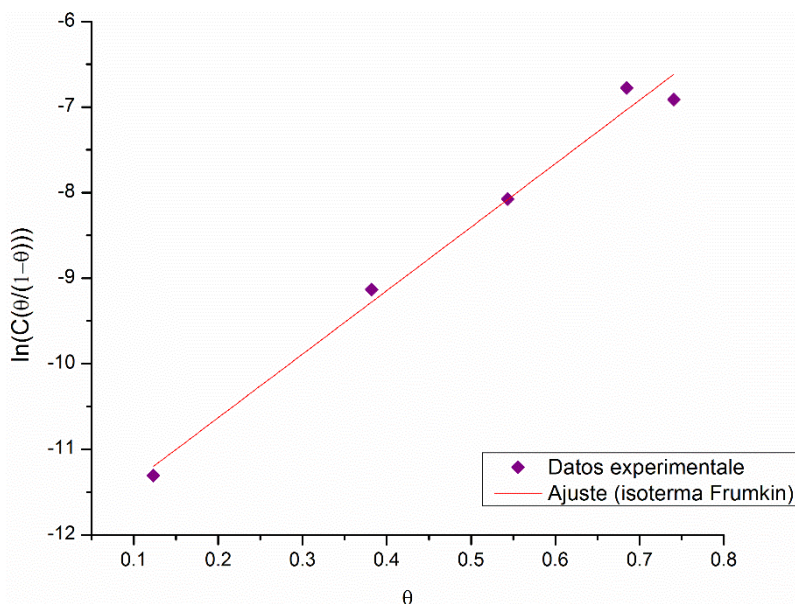


Figura 5.8. Ajuste de los datos experimentales al variar la concentración de inhibidor en HCl 0.1 M empleando la isoterma de Frumkin.

Tabla 5.8. Determinación de K_{ads} y ΔG_{ads}^0 , a partir de los ajustes de las isotermas de adsorción.

ISOTERMA	m	b	r^2	K_{ads} (mol ⁻¹)	ΔG_{ads}^0 (KJ/mol)	n	f
Langmuir	0.247	5.07×10^{-4}	0.08	1972.2	-28.46	-	-
Temkin	2.631	-9.655	0.92	15599.6	-33.53	-	2.63
Frumkin	7.424	-12.116	0.98	182773	-39.57	-	7.42
Freundlich	0.883	-7.586	0.89	5396.82	-30.93	0.88	-

(-) El modelo de isoterma no contiene el término.

En la literatura es aceptado que se tiene una adsorción física cuando el valor absoluto de la energía de adsorción tiene valores menores o iguales a 20 KJ/mol (Tabla 2.1, Capítulo 2)⁹. En este caso, el valor obtenido de la energía de adsorción para el inhibidor (C₁₂mimCl⁺) fue mayor al de este intervalo ($|\Delta G_{ads}^0| = 39.57$ KJ/mol). Pero además, se sabe que para una adsorción de tipo química, los valores absolutos de la energía de adsorción deben ser mayores de 40 KJ/mol⁹. Por esta

razón, se consideró que el $C_{12}mimCl^-$ está fisisorbido en la superficie. El signo negativo de la energía de adsorción indica que es un proceso espontáneo, es decir, no se requiere de la aplicación de un factor externo que promueva el proceso de adsorción del inhibidor sobre la superficie metálica⁴.

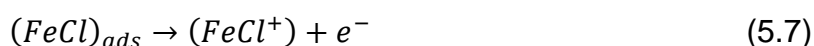
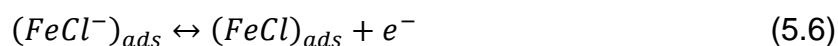
La isoterma de Frumkin asume la existencia de una interacción entre las moléculas de inhibidor, mediante el parámetro de interacción (f). Si consideramos que el líquido iónico, $C_{12}mimCl^-$, tiene una ramificación de gran tamaño, que consiste en una cadena de carbonos larga unida al anillo aromático del catión, *a priori* ésta podría influir en el proceso de adsorción sobre la superficie de Fe, debido a posibles impedimentos estéricos que dificulten al inhibidor adsorberse sobre toda la superficie del electrodo de trabajo.

Ya que el valor de f encontrado (Tabla 5.8), es mayor de cero (7.4), se concluye que existen atracciones laterales entre las moléculas de inhibidor adsorbidas, lo cual implica dos efectos: a) que las moléculas de inhibidor compitan para adsorberse sobre la superficie metálica, lo cual repercute en una disminución de la eficiencia de inhibición o b) al existir atracción entre las moléculas de inhibidor se produce la formación de capas protectoras múltiples que evitan el libre acceso de las especies que contribuyen al proceso de corrosión (i.e., Cl^- y H^+). Dado que la eficiencia de inhibición del $C_{12}mimCl^-$ fue del 74%, es probable que el inhibidor se adsorba en la superficie y la cadena alquílica actúe como una barrera protectora física que evita el ataque del medio, y al mismo tiempo, las moléculas adsorbidas posiblemente permiten la formación de capas protectoras subsecuentes.

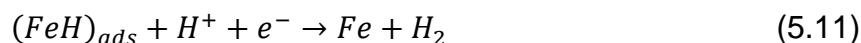
Las moléculas de inhibidor pueden ser adsorbidas en la interfase metal/solución a través de: a) La atracción electrostática entre las cargas de las moléculas de inhibidor y el metal, b) Interacción de pares de electrones sin carga en la molécula con el metal, c) Interacción de electrones π con el metal y d) combinación de a) y

c)²³. En base a lo anterior, el mecanismo de oxidación del acero al estar en contacto con el medio ácido (HCl 0.1 M), puede describirse a partir de la secuencia de reacciones siguientes (5.5 a 5.11)^{23,25}.

- Disolución anódica del Fe



- La evolución catódica de hidrógeno



En términos del mecanismo de inhibición (Figura 5.9), inicialmente se asume que el anión cloruro (Cl^-) se adsorbe (por atracción culómbica) sobre la superficie del metal, que está cargada positivamente en $(1-\theta)$, es decir, en la zona sin inhibidor. Después, las moléculas del inhibidor pueden adsorberse a través de interacciones electrostáticas, puesto que las moléculas de inhibidor poseen carga positiva y la superficie metálica carga negativa²⁵. Las moléculas de inhibidor adsorbidas interactúan con las especies $(FeCl^-)_{ads}$ formando capas monomoleculares sobre la superficie del acero. Estas capas protegen la superficie metálica del ataque de los iones Cl^- , evitando de esta forma la reacción de oxidación de la especie $(FeCl^-)_{ads}$ (mostrada por las reacciones 5.6 a 5.8). Las capas múltiples formadas con las moléculas de inhibidor se mantienen unidas por fuerzas de cohesión de van der

Waals entre la cadena alquílica. Un inhibidor con una cadena más larga, produce una película compacta en la interfase metal/electrolito, lo cual explica el por qué los líquidos iónicos con una cadena alquílica más larga muestren un mejor desempeño como inhibidores de corrosión⁹. Por otra parte, existen numerosos estudios que reportan que los átomos de nitrógeno del anillo heteroaromático del grupo imidazolio pueden protonarse en soluciones ácidas¹², un hecho que provoca que las moléculas del inhibidor (imidazolio) protonadas entren en competencia con los iones de hidrógeno (H^+) para ser adsorbidos en sitios catódicos. Cuando hay una mayor cantidad de moléculas de inhibidor adsorbidas en la superficie metálica, se pueden evitar las reacciones de reducción (5.9 a 5.11), necesarias para dar lugar al proceso de corrosión.

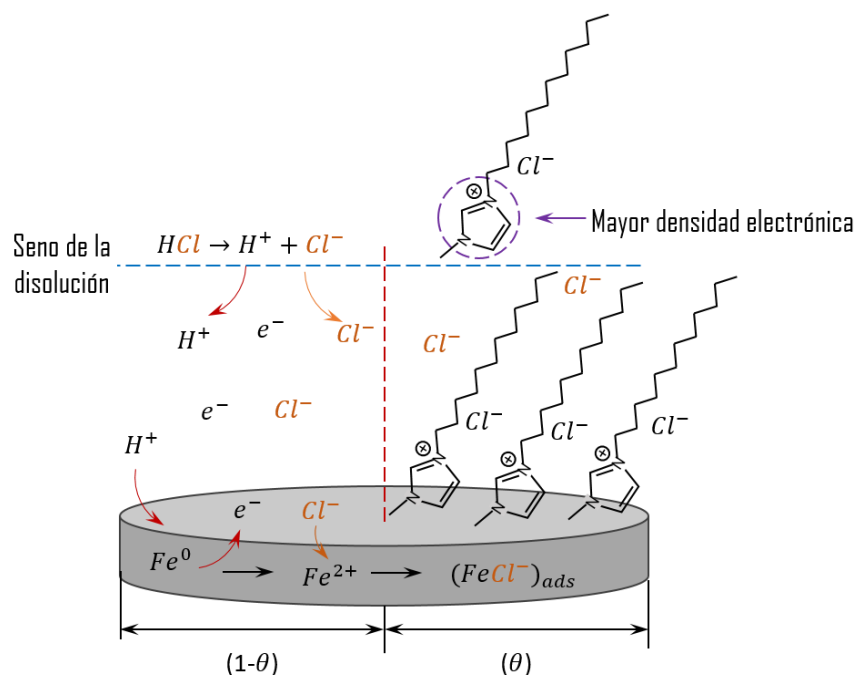


Figura 5.9. Mecanismo de inhibición.

Los átomos del anillo de imidazolio y el grupo $-C=N-$, tienen la capacidad de formar enlaces π con la superficie metálica, incrementando la adsorción de la molécula del inhibidor. Además, la presencia de grupos donadores de electrones en la estructura del inhibidor, tales como: cloro y azufre, aumentan la densidad electrónica en el nitrógeno del grupo $-C=N-$, resultando en una elevada eficiencia de inhibición²⁵.

Una alternativa para lograr un mejor entendimiento de los sistemas metal-inhibidor es mediante el uso de EIS. En la Figura 5.10, se esquematiza la distribución de potencial en la interfase metal/solución, donde la doble capa en la interfase (metal/electrolito) puede representarse por un capacitor, en un circuito eléctrico equivalente (derecha Figura 5.10), donde, PEH ; es el plano exterior de Helmholtz, C_{dl} ; la capacitancia de la doble capa, así como una serie de resistencias en serie y paralelo, tales como R_s ; la resistencia de la solución, R_{ct} ; resistencia a la transferencia de carga, R_d ; resistencia de la capa difusa, R_a ; resistencia de las especies acumuladas (tales como: productos de corrosión, cualquier molécula o ion existente) y R_p ; la resistencia a la polarización, la cual incluye la resistencia a la transferencia de carga, la resistencia de la capa difusa y la resistencia generada por las especies acumuladas en la interfase metal/solución²⁶.

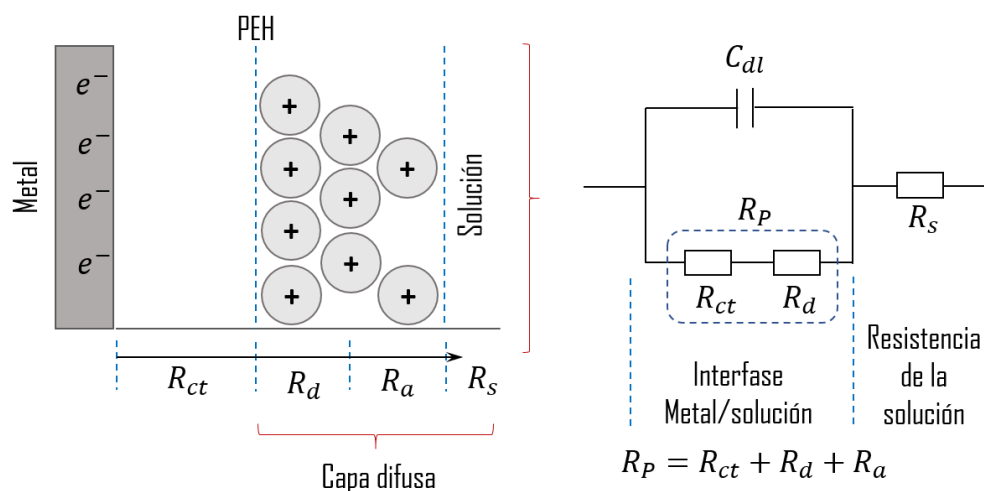


Figura 5.10. Distribuciones de potencial en la interfase metal/solución y su representación en un circuito equivalente.

Una manera de interpretar los datos de EIS es por medio de un análisis de los mecanismos de reacción y los balances de carga y masa, y otro diferente, es mediante el ajuste de los datos experimentales a circuitos equivalente que incluyan

los elementos eléctricos análogos que describan el sistema electroquímico²⁷⁻²⁹. En la Tabla 5.9, se ejemplifican algunos elementos eléctricos que son empleados en la construcción de los diferentes circuitos eléctricos equivalentes (Tabla 5.10) y que pueden representar los datos experimentales.

En el Apéndice V se resumen los espectros de impedancia para los medios con y sin inhibidor (diagramas de Nyquist, módulo de Bode y Bode de fase), obtenidos para las pruebas realizadas en experimentos a macroescala. Además, en este apéndice se muestran las tablas con los valores obtenidos para cada elemento eléctrico que componen los circuitos equivalentes propuestos en el ajuste de los datos experimentales de cada prueba.

Tabla 5.9. Elementos que componen a los circuitos equivalentes.


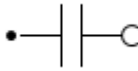

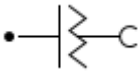
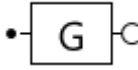
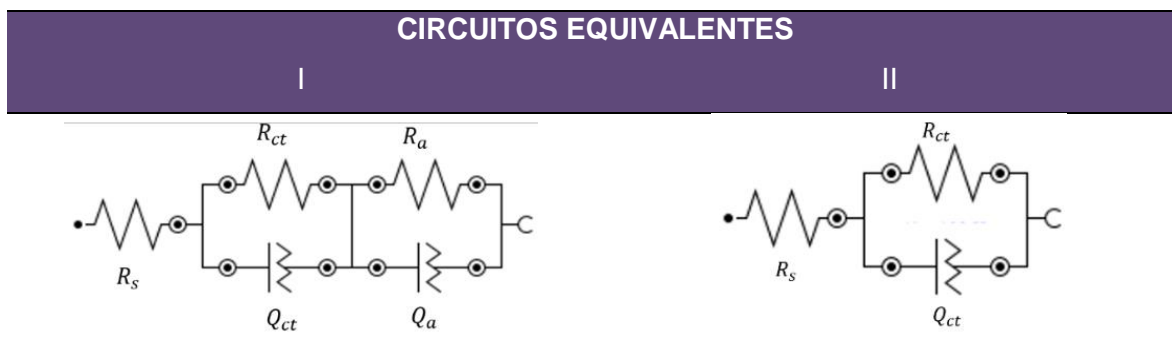
ELEMENTO	CÓDIGO	SIMBOLO
Resistencia	R	
Capacitor	C	
Inductor	L	
Elemento de fase constante	Q	
Impedancia de Gerischer	G	

Tabla 5.10. Circuitos equivalentes empleados para el ajuste de las pruebas en macroescala para Fe en medios con y sin inhibidor.



La Figura 5.11 muestra una evolución de los diagramas de Nyquist en función del tiempo para Fe en medio ácido (Figura 5.11). Un sistema que ha sido analizado detalladamente por Keddarn *et al.*³⁰ El sistema mostró un bucle capacitivo deprimido y el inicio de un bucle inductivo a bajas frecuencias. Un comportamiento que puede explicarse en términos de dos procesos y una disminución de la capacitancia de la doble capa que pueden asociarse con la transferencia de carga y la difusión³¹. Los resultados mostraron además un aumento de la resistencia a la transferencia de carga a tiempos de exposición más largos. El circuito equivalente propuesto que toma en cuenta estos dos procesos es el I (Tabla 5.10) e incluye dos pares R-C.

De igual forma, el circuito equivalente propuesto incluye dos resistencias más para tomar en cuenta la presencia de dos capas de óxidos formadas en la superficie del WE, una capa compacta o protectora (capa pasiva) y una capa porosa formada sobre la capa compacta^{32,33}. En el circuito I, R_s ; representa la resistencia de la solución, Q_{ct} y Q_a ; son elementos de fase constante, utilizados para tomar en cuenta el comportamiento capacitivo de la capa pasiva y la capa porosa, respectivamente. R_{ct} y R_a , son las resistencias a la transferencia de carga asociadas a las capas (compacta y porosa).

En base a los valores de χ^2 (Apéndice V, Tabla A.V.1) para los diferentes tiempos de exposición al medio ($t_0= 0$ min, $t_1= 15$ min y $t_2= 30$ min) de 0.6118, 0.0575 y 0.0509, respectivamente puede decirse que el ajuste es aceptable³⁴.

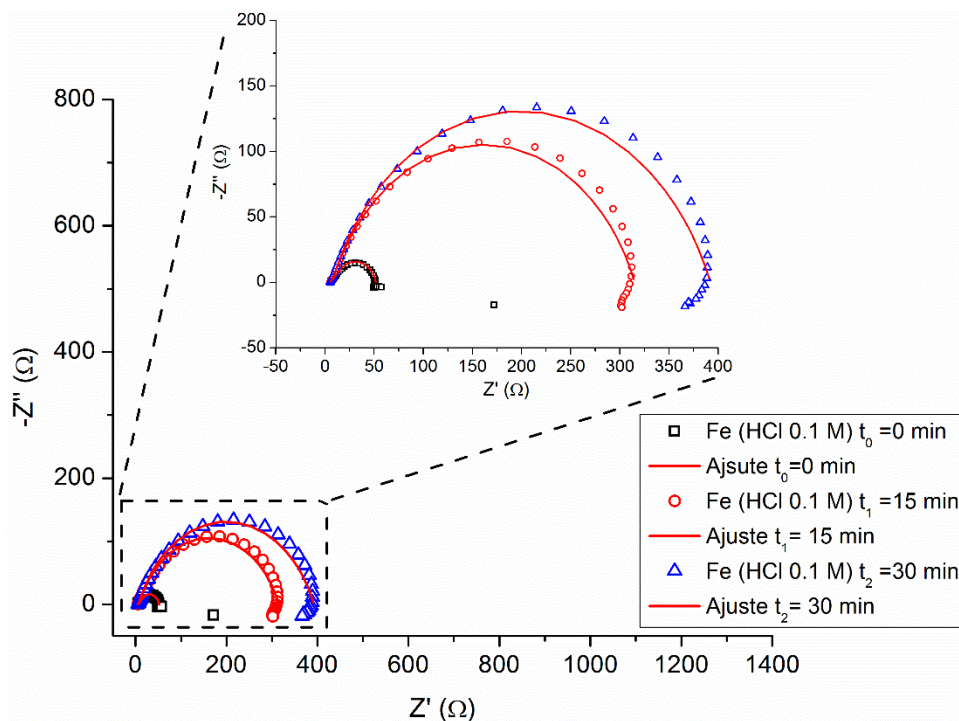


Figura 5.11. Diagramas de Nyquist para Fe en HCl 0.1 M (Macroescala).

En la Figura 5.12 se muestran los diagramas de Nyquist para Fe en presencia del inhibidor, $C_{12}mimCl$, en medio ácido (HCl 0.1 M). Los resultados son cualitativamente similares, pero los bucles ahora tienen un diámetro mayor que corresponde a un aumento en la resistencia a la transferencia de carga, inducido probablemente por el inhibidor adsorbido en la superficie metálica que además protege al metal del medio corrosivo²¹. Los valores de χ^2 para las pruebas realizadas con diferentes tiempos de exposición metálica al medio con inhibidor ($t_0= 0$ min, $t_1= 15$ min y $t_2= 30$ min), fueron 0.7262, 0.1468 y 0.0613, respectivamente, que de nuevo indican un ajuste aceptable³⁴.

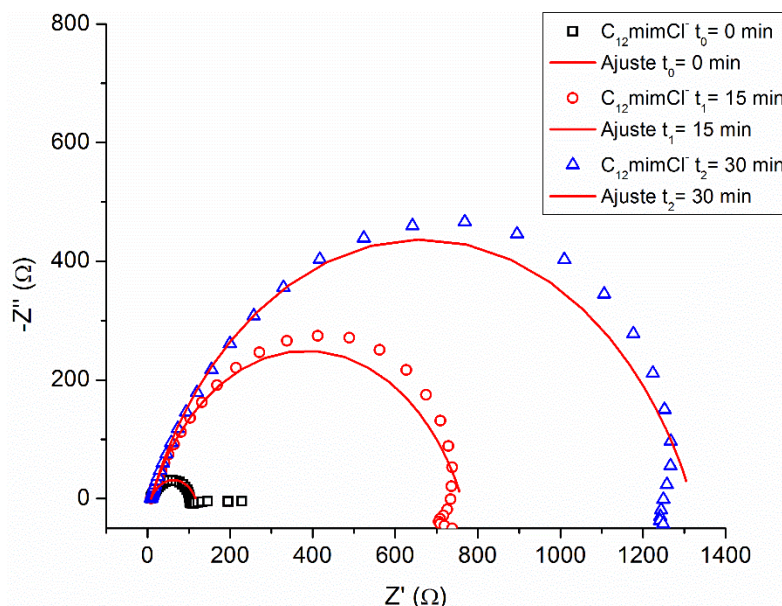


Figura 5.12. Diagramas de Nyquist para Fe con 100 ppm de $C_{12}mimCl^-$ en HCl 0.1 M (Macroescala).

En la Tabla 5.11 se muestran los valores promediados, calculados para cada uno de los elementos del circuito eléctrico equivalente empleado. Los valores de la capacitancia (C_{dl}), son estimados por medio de la ecuación 5.12³⁵, usando los valores del coeficiente Y_0 y el exponente n , de los diferentes elementos de fase constantes ajustados y R_{ct} que es la resistencia a la transferencia de carga.

$$C_{dl} = \left[Y_0 R_{ct}^{(1-n)} \right]^{1/n} \quad (5.12)$$

Los valores de n (Tabla 5.11), fueron cercanos a 1, lo cual es indicativo de que el elemento de fase constante se aproxima a un capacitor ideal ($n= 1$, $Y_0= C$)²¹, para los medios con y sin inhibidor.

En la Tabla 5.11, también se observa que el blanco (Fe en HCl 0.1 M), tiene un incremento pequeño en la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}), que puede atribuirse a la formación de la capa de óxido compacta en la superficie metálica. Sin embargo, los valores de las resistencias asociadas con la transferencia de carga para los medios con inhibidor, mostraron un incremento más significativo en comparación del blanco.

Este hecho, concuerda con el circuito equivalente II^{21,35,36} (usado para representar los sistemas con inhibidor en el medio), el cual no cuenta con los elementos eléctricos del circuito I, que se relacionan con la formación de las dos capas de óxido (compacta y porosa) en la superficie, producto del ataque del medio ácido hacia la superficie metálica. Los resultados obtenidos sugieren que el proceso de adsorción de la molécula de $C_{12}mimCl^+$ es muy rápido (concuerda con la tendencia termodinámica con un valor negativo de $\Delta G_{ads}^0 = -39.57$ KJ/mol), viéndose reflejado en el valor de R_{ct} inicial ($t_0 = 0$ min), el cual fue de $136 \Omega \cdot cm^2$, mientras que para el blanco fue solo de $5 \Omega \cdot cm^2$.

Tabla 5.11. Valores promedio de los diferentes elementos eléctricos que componen los circuitos equivalentes para las pruebas de Fe realizadas en macroescala.

MEDIO	PRUEBA (min)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Q_1		R_a ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Q_2		C_{dl1} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	C_{dl2} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	EI (%)
				Y_0 (μMho)	n		Y_0 (μMho)	n			
HCl (0.1M)	$t_0 = 0$	5.3	5.0	571	0.64	47.6	476	0.81	22.0	193.1	0
	σ_{t_0}	0.2	1.7	172	0.06	8.0	14	0.02	12.8	13.7	
	$t_1 = 15$	5.2	5.9	1247	0.65	227.7	256	0.78	49.9	121.7	
	σ_{t_1}	0.3	6.1	1561	0.14	43.2	33	0.03	52.3	18.4	
	$t_2 = 30$	5.2	6.3	1762	0.62	356.3	207	0.79	59.5	102.0	
	σ_{t_2}	0.1	5.2	1668	0.17	24.9	5	0.02	56.3	9.7	
C ₁₂ mimCl ⁻ (100 ppm)	$t_0 = 0$	8.6	136.0	641.0	0.67	-	-	-	188.0	-	96.3
	σ_{t_0}	0.6	3.0	147.0	0.02	-	-	-	47.0	-	
	$t_1 = 15$	8.7	760.5	196.5	0.74	-	-	-	101.6	-	99.2
	σ_{t_1}	0.5	61.5	26.2	0.01	-	-	-	17.8	-	
	$t_2 = 30$	8.5	1455.0	164.5	0.74	-	-	-	99.8	-	99.6
	σ_{t_2}	0.4	176.8	13.4	0.00	-	-	-	6.4	-	

(-) No existe el elemento en el circuito equivalente.

La Tabla 5.11 resume los valores de la eficiencia de inhibición del $C_{12}mimCl$ en medio ácido, calculados a partir de la ecuación 5.13³⁵.

$$EI(\%) = \left[\frac{R_{ct}^{inh} - R_{ct}^{blanco}}{R_{ct}^{inh}} \right] \cdot 100 \quad (5.13)$$

En donde R_{ct}^{blanco} y R_{ct}^{inh} son la resistencia a la transferencia de carga del blanco y en presencia de inhibidor respectivamente.

Los valores de la eficiencia de inhibición calculados fueron elevados (ver Tabla 5.11). Un resultado que confirma la tendencia encontrada en las otras mediciones practicadas, i.e., pérdida de peso y polarización potenciodinámica. Además, la eficiencia de inhibición obtenida por EIS se mantuvo prácticamente constante a lo largo del tiempo.

5.2.2 Microescala

Tal y como fue señalado en la descripción de la metodología experimental, se efectuaron también pruebas utilizando la microcelda electroquímica en condiciones de electrolito estacado y con flujo de electrolito, empleando como inhibidor el líquido iónico, $C_{12}mimCl$ para ambos casos. En esta sección se discuten los resultados de las curvas de polarización y el estudio de EIS a fin llevar a cabo una comparación entre las dos escalas de medición realizadas, pero sobre todo, tratando de aprovechar la conveniencia de la microcelda para operar con flujo e investigar la capacidad inhibición del líquido iónico en función de la variación del flujo 1.6 a 4.8 mL/min.

La Figura 5.13 muestra las curvas de polarización obtenidas con y sin flujo de electrolito para Fe en HCl 0.1 M. El flujo provocó un desplazamiento del potencial de corrosión (E_{corr}) hacia valores más positivos, en comparación con el valor de E_{corr} en condiciones de electrolito estancado. Se sabe que el estancamiento de electrolito puede ocasionar cambios del potencial de corrosión (E_{corr}), inducido por cambios de pH y/o la acumulación de productos de corrosión^{37,38}. Por otra parte, los resultados mostraron que el movimiento del electrolito genera también un aumento en la densidad de corriente de corrosión por el transporte de masa (i_{corr}), lo que se traduce en un aumento de la velocidad de corrosión (V_{corr}). En condiciones de flujo elevado es de esperarse que: el espesor de la capa de difusión disminuya, aumente el coeficiente de transferencia de masa y el transporte de masa de H^+ y Cl^- a la superficie del electrodo, ambos factores contribuyen a un incremento de la velocidad de corrosión. De igual forma, el potencial de corrosión se desplazó a potenciales ligeramente más nobles (Fig. 5.13). La Tabla 5.12 resume los parámetros obtenidos de las curvas de polarización.

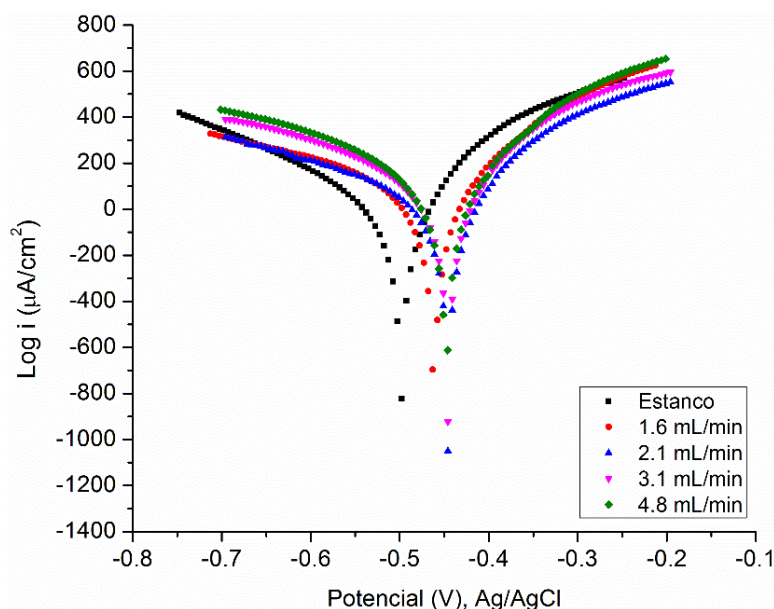


Figura 5.13. Efecto del flujo de electrolito para Fe en HCl 0.1 M.

Tabla 5.12. Parámetros electroquímicos para Fe con HCl 0.1 M a diferentes flujos.

FLUJO (mL/min)	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	V_{corr} (mm/año)	β_c (mV/década)	β_a (mV/década)
0	-499	491.03	5.70	-312	154
1.6	-460	674.15	7.82	-513	178
2.1	-446	743.85	8.63	-464	205
3.5	-448	896.89	10.41	-432	197
4.8	-444	918.04	10.66	-405	190

La Figura 5.14 muestra las curvas de polarización obtenidas con y sin flujo de electrolito, pero ahora con la adición del inhibidor. La Tabla 5.13 muestra los valores de los parámetros electroquímicos obtenidos a partir de estas curvas de polarización mediante la extrapolación de Tafel.

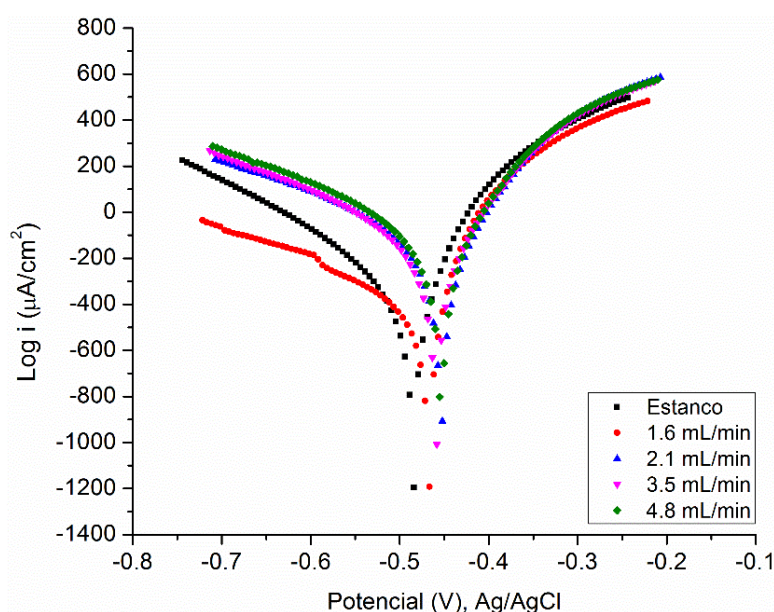


Figura 5.14. Efecto del flujo de electrolito para Fe en medios con 100 ppm de $\text{C}_{12}\text{mimCl}^+$ en HCl 0.1 M.

La Tabla 5.13 muestra los parámetros obtenidos de las curvas de polarización. La adición de $C_{12}mimCl^-$ al medio provocó un desplazamiento del potencial de corrosión (E_{corr}) hacia valores más positivos. De manera similar al caso del blanco se tuvo un incremento en la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) en función del flujo, pero en presencia del inhibidor el incremento es menor (Tabla 5.13). Inclusive a flujos de electrolito elevados, el líquido iónico ($C_{12}mimCl^-$) sigue actuando como un buen inhibidor de corrosión, con una eficiencia de inhibición que varía entre 57 y 88%.

Tabla 5.13. Parámetros electroquímicos para Fe con 100 ppm de $C_{12}mimCl^-$ en HCl 0.1 M a diferentes flujos.

FLUJO (mL/min)	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	V_{corr} (mm/año)	β_c (mV/década)	β_a (mV/década)	EI%
0	-485	150.56	1.75	-251	104	69
1.6	-479	83.69	0.97	-400	88	88
2.1	-442	319.27	3.71	-385	130	57
3.5	-451	343.75	3.99	-358	142	62
4.8	-451	333.18	3.87	-327	136	64

Para facilitar la visualización del efecto provocado por el flujo de electrolito, se graficaron los valores de la velocidad de corrosión (V_{corr}) para ambos casos con y sin inhibidor (Figura 5.15). La adición de $C_{12}mimCl^-$ al medio provocó una disminución en la V_{corr} para todos los flujos estudiados. No obstante, a flujos de electrolito elevados (2.1 a 4.8 mL/min), la protección brindada por el líquido iónico disminuye. El aumento de la velocidad y el impacto directo del flujo sobre la superficie metálica puede promover la remoción del inhibidor adsorbido y evitar su readsorción, aunque también hay que tener en cuenta que hay un mayor transporte de inhibidor a la superficie de forma convectiva por el flujo. De cualquier forma, es un comportamiento esperado; si tomamos en cuenta que, en el ajuste de la isoterma de adsorción, se demostró que el líquido iónico ($C_{12}mimCl^-$) estaba físicamente

adsorbido (fuerzas electrostáticas) en la superficie metálica. La erosión del flujo podría estarlo desprendiendo y la velocidad de readsorción verse disminuida.

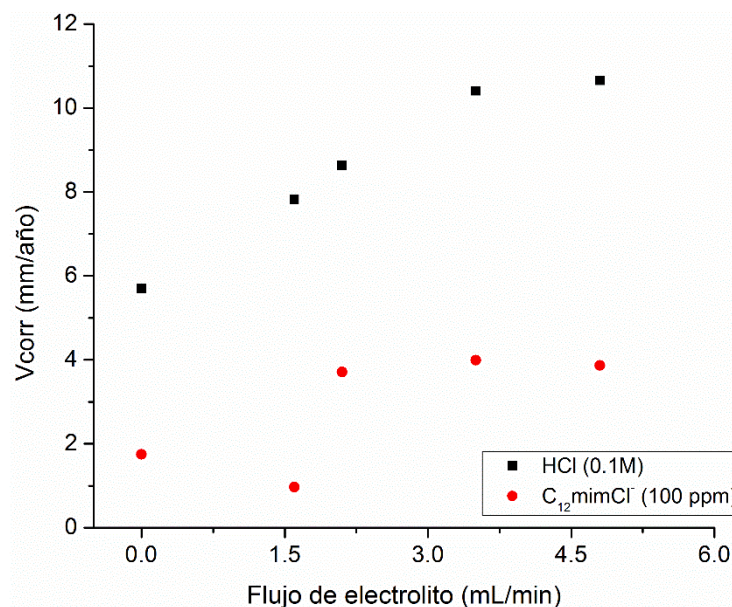


Figura 5.15. Influencia del flujo de electrolito en la velocidad de corrosión en medios con y sin inhibidor para Fe.

En base a las pruebas de caracterización de la microcelda electroquímica presentadas en el Capítulo 4 a un flujo de 1.6 mL/min, se observó una respuesta voltamperométrica que fue similar a la obtenida con un electrolito en condiciones de estancamiento, hecho que puede explicar la ligera disminución de la velocidad de corrosión (V_{corr}) observada con este flujo (Figura 5.15). En este régimen de flujo es posible un mayor transporte de moléculas de C₁₂mimCl hacia la superficie metálica, donde las turbulencias y el impacto del flujo sobre la superficie metálica no son tan grandes (en comparación con flujos mayores), condiciones que pudieron favorecer que un mayor número de moléculas de inhibidor se adsorbieran, reflejándose en una elevada eficiencia de inhibición (88%, Tabla 5.13).

Una de las ventajas de los sistemas de monitoreo a micoescala es que pueden emplearse para identificar zonas que presentan propiedades físicas y de adsorción diferentes y posiblemente una mayor o menor vulnerabilidad al proceso de corrosión o inhibición. En este sentido, la orientación cristalina, la presencia de diferentes fases cristalinas, presencia de granos cristalinos y fronteras entre granos, así como las diferencias energéticas que tienen ciertas áreas del material los hacen más sensibles al proceso de corrosión^{38–40}. Otros factores pueden ser la preparación de la superficie que afecta la energía superficial y deja esfuerzos de tensión y/o compresión que también afectan la velocidad de corrosión^{41,42}.

En este trabajo se evaluó el desempeño del líquido iónico ($C_{12}mimCl$) como inhibidor de corrosión, mediante un mapeo superficial de 24 puntos, por medio de pruebas de polarización empleando la microcelda con electrolito estancado. La Figura 5.16 muestra una serie de imágenes obtenidas a partir del tratamiento de los datos de densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) resultantes de los mapeos con y sin inhibidor empleando el software MATLAB.

La presencia de $C_{12}mimCl$ en el medio ácido (HCl 0.1 M), provocó una disminución de la i_{corr} (Figura 5.16 b) en comparación con el blanco (Figura 5.16 a). Sin embargo, para comprobar que verdaderamente existe una disminución general del valor de la velocidad de corrosión por la presencia del inhibidor en el medio (V_{corr} del blanco $> V_{corr}$ del inhibidor), se realizó una prueba de hipótesis con un nivel de significancia de 0.05, la cual confirmó que el valor de V_{corr} para la superficie del blanco fue mayor que la del inhibidor, puesto que la media de los datos fueron 1.45 y 0.78, con una desviación estándar (s^2) de 0.49 y 0.28, respectivamente.

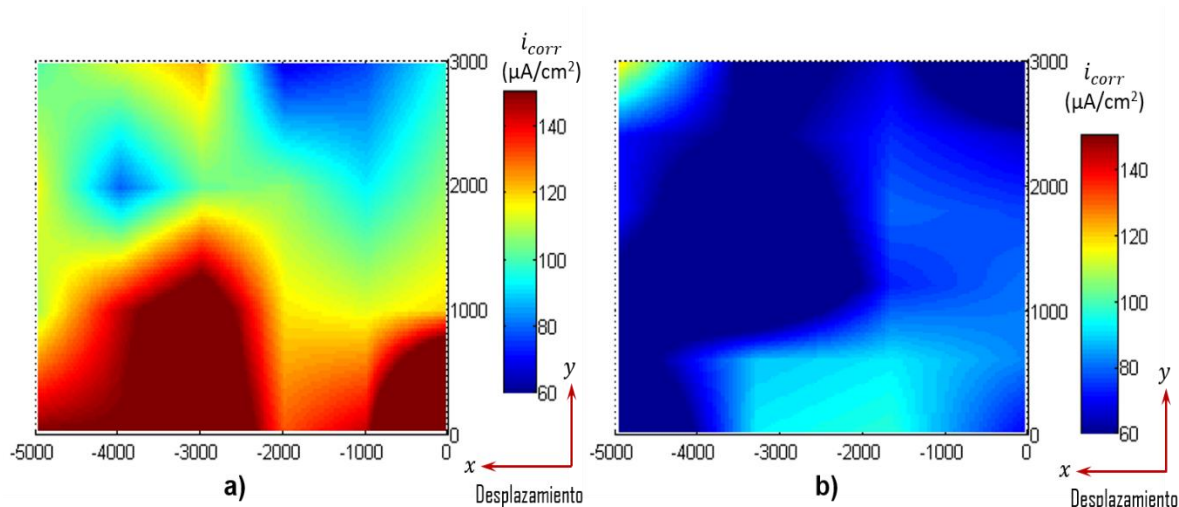


Figura 5.16. Imágenes de los mapeos realizados para Fe: **a)** HCl 0.1 M y **b)** con inhibidor ($C_{12}mimCl$).

En la Tabla 5.14, se muestran los valores promedio (24 puntos) de los parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización, tales como: potencial de corrosión (E_{corr}), densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), velocidad de corrosión (V_{corr}), pendiente de Tafel catódica (β_c), pendiente de Tafel anódica (β_a) y la eficiencia de inhibición ($EI\%$). Para cada parámetro se determinó su incertidumbre, a partir de la ecuación 5.14.

$$U_x = \left[\frac{s^2}{\sqrt{N}} \right] (t_{1-\alpha} \cdot (N - 1)) \quad (5.14)$$

En donde N , es el número de datos (24 puntos) y el valor de $t_{1-\alpha} \cdot (N - 1)$ es 2.069, el cual fue obtenido de las tablas de distribución t de Student.

Tabla 5.14. Parámetros electroquímicos para Fe con y sin inhibidor (mapeo).

MEDIO	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	V_{corr} (mm/año)	β_c (mV/década)	β_a (mV/década)	EI%
HCl (0.1 M)	-456 ± 3	124.86 ± 17.72	1.45 ± 0.21	-258 ± 12	100 ± 9	0
C ₁₂ mimCl ⁻ (100 ppm)	-454 ± 4	67.04 ± 10.27	0.78 ± 0.12	-236 ± 5	63 ± 5	46

Con el objetivo de observar la distribución de los valores obtenidos de velocidad de corrosión (V_{corr}) sobre la superficie mapeada, se hizo uso de un diagrama de cajas (Figura 5.17), donde el recuadro pequeño indica la media y la línea central de las cajas la mediana de los datos experimentales. El diagrama de cajas permite observar que la dispersión de los datos V_{corr} del blanco es grande, lo cual puede relacionarse directamente con las heterogeneidades de la superficie.

Por otra parte, al adicionar el inhibidor al medio ácido hubo una disminución en la dispersión de los datos, lo que sugiere que, al absorberse el líquido iónico en la superficie metálica, se tiene una mayor homogeneidad del comportamiento de la superficie al medio corrosivo.

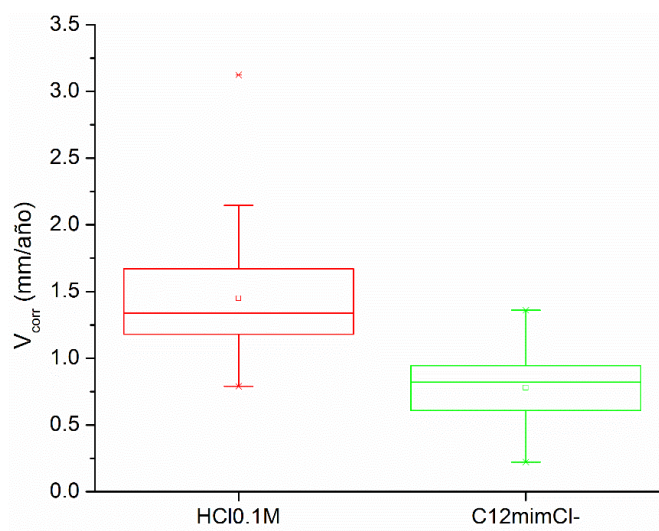


Figura 5.17. Diagrama de cajas de los datos de V_{corr} para Fe.

Las superficies resultantes de las pruebas de polarización se visualizaron con SEM a diferentes aumentos (250 x y 1000 x) y de esta forma se pudo confirmar el grado de protección y/o daño provocado por los distintos medios evaluados con y sin inhibidor.

En la Figura 5.18 b, se observa que la superficie delimitada por la punta de la micropipeta fue atacada al estar en contacto con el medio corrosivo (HCl 0.1 M). Las líneas de pulido dejadas como rastro durante la preparación de los electrodos (apartado 5.1.1) están desvanecidas en esta área. Asimismo, en la Figura 5.18 a, se observan una serie de pequeñas picaduras, que contribuyen a la velocidad de corrosión, pero que no se hacen evidentes como variaciones de corriente en las curvas de polarización, probablemente por ser varias (corrosión más uniforme) y un tamaño pequeño¹⁷.

Cabe señalar que cuando se trabajó con la microcelda; se observó que, al modificar la posición de estudio, por ejemplo, levantar la punta de la micropipeta quedaba una pequeña cantidad de electrolito remanente sobre la superficie, la cual podía escurrirse. Por esta razón, los mapeos con y sin inhibidor se realizaron con una separación de 1000 μm entre cada punto y evitar así posibles interferencias (zonas con rastros de electrolito y con daño superficial resultante de la exposición de la superficie al medio durante la polarización previa) en los resultados.

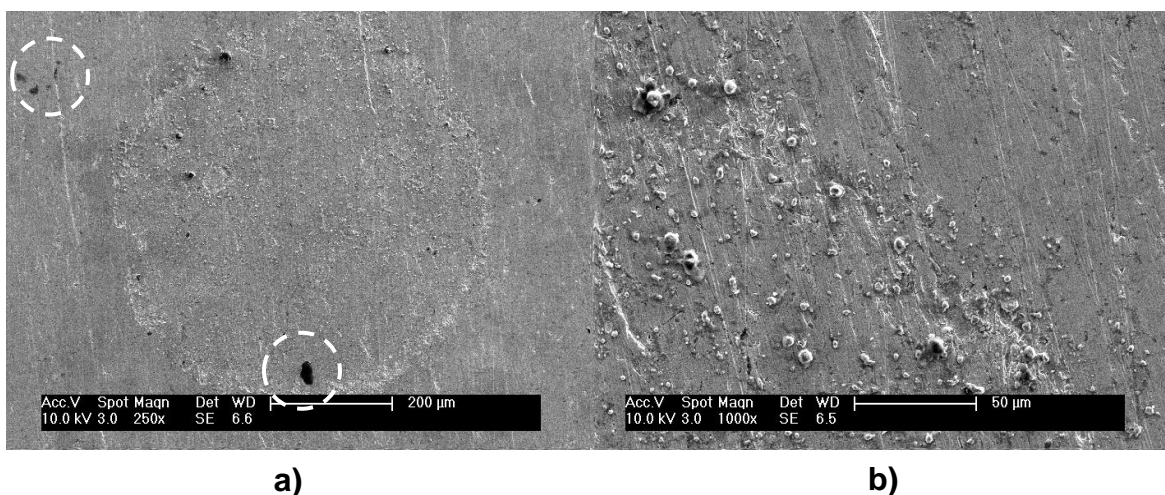


Figura 5.18. Micrográficas de una superficie de Fe con HCl 0.1M: **a)** área de exposición metálica (aumento de 250 x) y **b)** aumento de 1000 x, sobre el borde del WE.

La adición del inhibidor, $C_{12}mimCl^-$, al medio corrosivo HCl 0.1 M (Figura 5.19), evitó la disolución del metal significativamente. Esto se hace evidente al comparar visualmente y microscópicamente la superficie del blanco y el testigo expuesto al medio con inhibidor. La superficie que se probó en el electrolito con inhibidor no sufrió un ataque tan marcado (Figura 5.18).

En la Figura 5.19 a, se observó que al polarizar la superficie aparece una marca circular más definida, que delimita el área expuesta al medio corrosivo, el cual corresponde al espesor de la punta de la micropipeta de ca. $\sim 150\ \mu m$ de diámetro. Al visualizarse la superficie con un aumento de 1000 x (Figura 5.19 b), sobre una zona cercana al borde del área expuesta, se logró observar sobre la superficie metálica rastros de inhibidor aglomerado debido posiblemente a la evaporación del electrolito, la presión vapor del líquido iónico y su punto de ebullición se encuentra en el intervalo $3.23 \times 10^{-5} - 8.60 \times 10^{-5}\ mm\ Hg$ y $303 - 391^\circ C$, respectivamente⁴³.

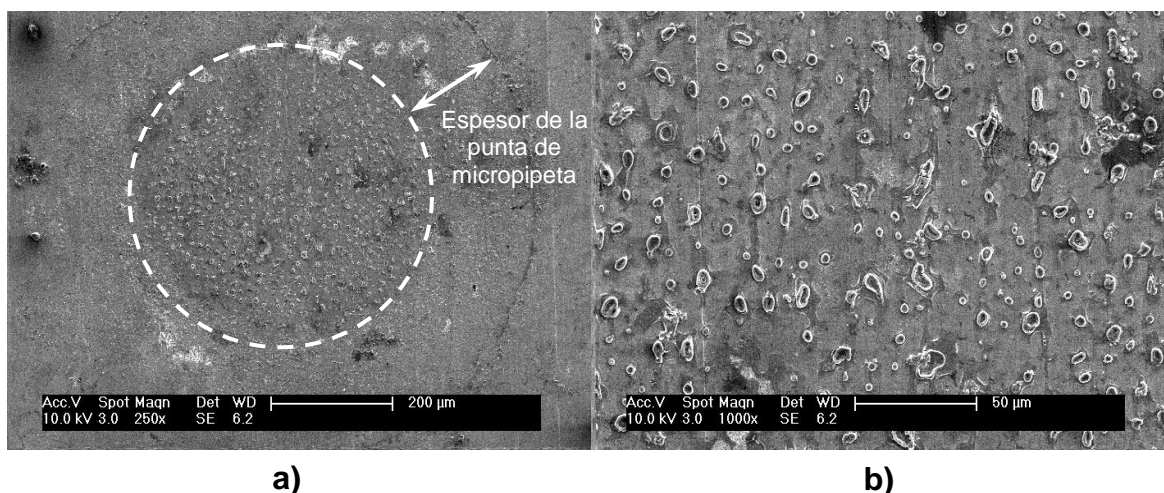


Figura 5.19. Micrografías de una superficie de Fe con 100 ppm de $C_{12}mimCl$ en HCl 0.1M: **a)** área de exposición metálica (aumento de 250 x) y **b)** aumento de 1000 x, sobre el borde del WE.

La respuesta de EIS obtenida para los sistemas con electrolito estancado con y sin inhibidor, se presentan en el Apéndice V. En la Figura 5.20, se muestran los diagramas de Nyquist para el blanco, el cual exhibe un semicírculo capacitivo que termina en un bucle inductivo (bajas frecuencias). El bucle, se presenta inmediatamente de ser expuesto el metal al medio ácido ($t_0 = 0$ min), lo cual se atribuye a la disminución del proceso de adsorción de especies, tales como Cl_{ads}^- y H_{ads}^+ en la superficie del electrodo³¹. Además, la respuesta de impedancia para el blanco de Fe, parece estar controlada por un proceso de difusión en capa finita, donde los datos experimentales fueron ajustados al circuito III (Tabla 5.15), este circuito cuenta con un elemento de impedancia de Gerischer. La impedancia de Gerischer es similar en forma a la impedancia de Warburg de longitud finita. Ambas impedancias, a altas frecuencias muestran difusión semi-infinita, pero a frecuencias bajas, estas son distintas⁴⁴. La presencia de una impedancia de Gerischer usualmente implica una reacción en equilibrio entre una especie del par redox y una especie presente en la disolución en equilibrio⁴⁵. En el caso particular del sistema de estudio, las reacciones químicas posiblemente estén relacionadas con la formación de especies hidroxiladas en presencia de iones Fe^{2+} y OH^- en el medio.

Al ser el volumen de electrolito muy pequeño y que además está estancado, se favorece la modificación del pH en las inmediaciones del WE y la formación de especies que tienden a obstruir la punta que delimita el área de trabajo (Tal como se mencionó en el Capítulo 1), factores que podrían contribuir a la presencia del elemento de Gerischer en el circuito equivalente **III**.

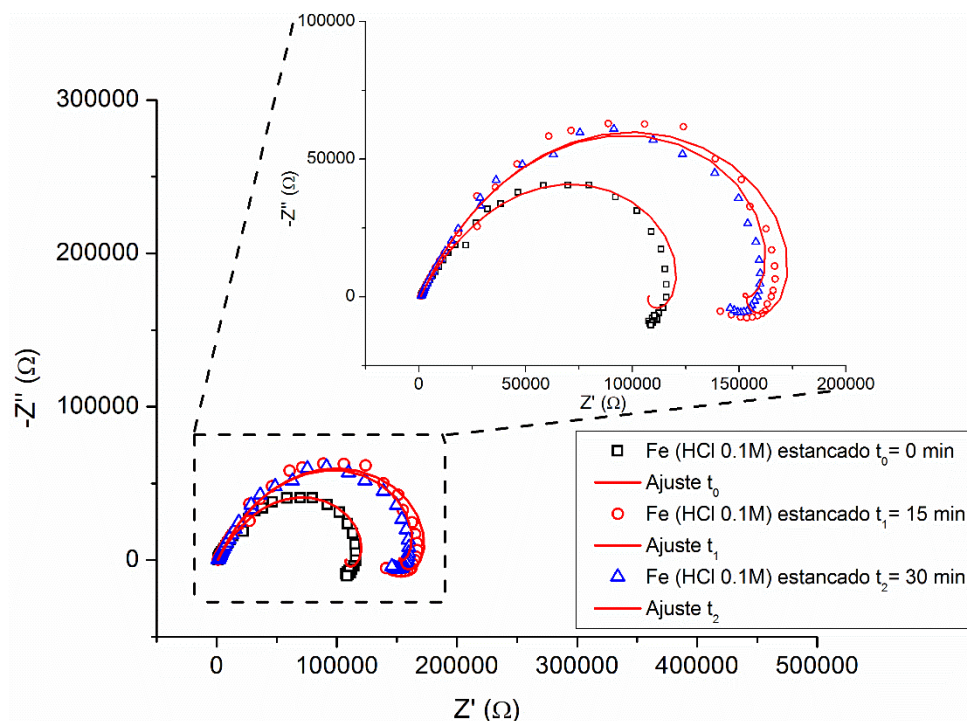
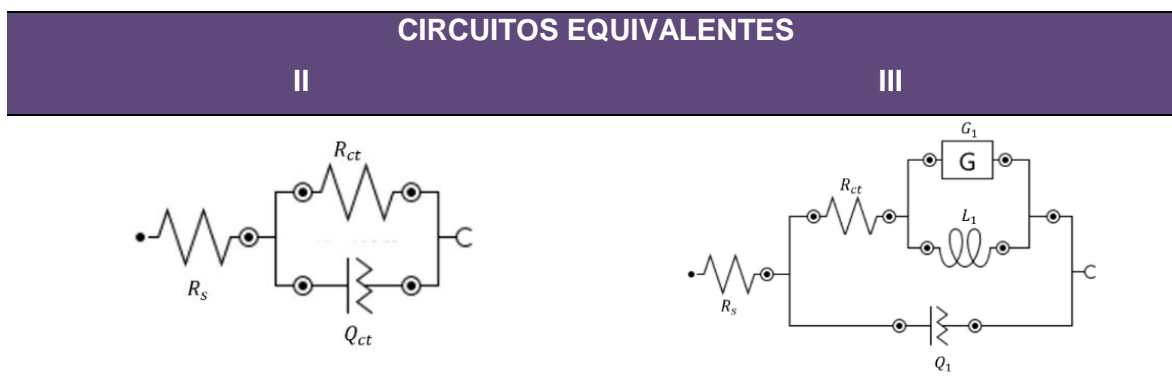


Figura 5.20. Diagramas de Nyquist para Fe en HCl 0.1 M (prueba a microescala y con electrolito estancado).

Tabla 5.15. Circuitos equivalentes usados para las pruebas realizadas con electrolito estancado para Fe en medio ácido con y sin inhibidor.



La presencia de inhibidor en el medio ácido (Figura 5.21), hace que el bucle inductivo que se presenta en el blanco desaparezca, debido a que la superficie del WE posee una barrera formada por moléculas de $C_{12}mimCl^-$, que evitan la adsorción de especies precursoras del proceso de corrosión. La respuesta de impedancia presenta una sola constante de tiempo. Además, los valores de la resistencia asociada con la transferencia de carga (R_{ct}), fueron más grandes en los medios con inhibidor que sin éste, corroborando el efecto inhibidor del líquido iónico.

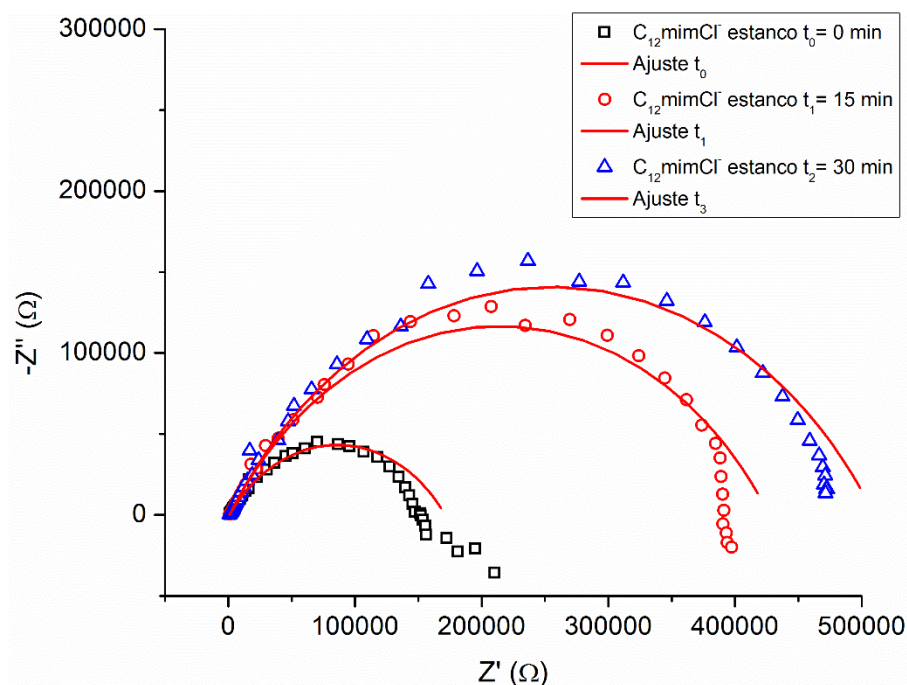


Figura 5.21. Diagramas de Nyquist para Fe con 100 ppm $C_{12}mimCl^-$ en HCl 0.1 M (prueba a microescala y con electrolito estancado).

Los datos experimentales fueron ajustados al circuito equivalente II (Tabla 5.15), el mismo circuito fue usado para ajustar los datos experimentales de las pruebas realizadas en macroescala. Asimismo, se observó nuevamente que a tiempos prolongados el valor de R_{ct} , en presencia del inhibidor, se incrementa considerablemente de $563.5 \Omega \cdot cm^2$ a $1414.4 \Omega \cdot cm^2$ (Tabla 5.16), a tiempos más largos, un mayor número de moléculas de inhibidor se adsorben en la superficie metálica disminuyendo la cantidad de zonas desprotegidas, lo cual reduce el proceso de disolución metálica.

La interfase entre la superficie del metal cargado y la solución puede ser descrita como un capacitor eléctrico (C_{dl}), la adsorción de $C_{12}mimCl^-$ en la superficie del electrodo provoca una disminución del valor C_{dl} (154 a $116 \mu F/cm^2$), debido a que las moléculas de agua y otros iones adsorbidos en la superficie son desplazados.

Esta disminución en función del tiempo de exposición, podría atribuirse a la formación de la capa protectora en la superficie metálica³¹, producto de que las moléculas de C₁₂mimCl⁻ se adsorben físicamente (fuerzas electrostáticas) sobre la superficie del WE, un efecto que concuerda con el modelo de Helmholtz³¹, descrito por la ecuación 5.15.

$$C_{dl} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 A}{d} \quad (5.15)$$

Donde C_{dl} ; es la capacitancia en F, d ; es el espesor de la capa protectora en m, ε ; constante dieléctrica del medio (adimensional), ε_0 ; permitividad del vacío en F/m y A ; área efectiva del electrodo de trabajo en m². Por esta razón, un incremento en el espesor de la capa protectora podría generar la disminución considerable del valor de C_{dl} . El ajuste de los datos experimentales generó valores de χ^2 para el blanco en el intervalo de 0.084 a 0.118 y para los medios con inhibidor (C₁₂mimCl⁻), el valor de χ^2 tuvo un intervalo de 0.208 a 0.440, valores que fueron indicativos de un ajuste aceptable³⁴.

Tabla 5.16. Valores promedio de los diferentes elementos eléctricos que componen los circuitos equivalentes para las pruebas de Fe realizadas con la microcelda electroquímica con electrolito estancado.

MEDIO	PRUEBA (min)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Q_1 Y_0 (nMho)	n	L_1 ($\text{H} \cdot \text{cm}^2$)	K_a	G_1 Y_0 (μMho)	C_{dl} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	EI (%)
HCl (0.1M)	t0= 0	1.59	192.5	682.5	0.65	15.1	242	2.49	79.90	0
	σ_{t_0}	0.04	27.6	78.5	0.01	8.9	137	0.30	4.32	
	t1= 15	1.79	320.0	447.5	0.68	33.5	223	1.42	66.22	
	σ_{t_1}	0.06	25.0	29.0	0.00	7.4	23	0.12	8.22	
	t2= 30	1.89	328.9	432.5	0.68	20.0	519	0.92	65.15	
	σ_{t_2}	0.07	37.5	20.5	0.00	1.4	64	0.08	0.22	
C ₁₂ mimCl ⁻ (100 ppm)	t0= 0	1.78	563.5	811.3	0.61	-	-	-	153.99	65.8
	σ_{t_0}	0.52	200.7	151.4	0.01	-	-	-	11.77	
	t1= 15	1.89	1275.0	490.7	0.65	-	-	-	133.43	74.9
	σ_{t_1}	0.53	425.7	54.5	0.01	-	-	-	2.15	
	t2= 30	1.88	1414.4	427.0	0.65	-	-	-	115.90	76.7
	σ_{t_2}	0.51	416.3	40.8	0.01	-	-	-	10.15	

(-) No existe el elemento en el circuito equivalente

En la Tabla 5.16, se muestran las eficiencias de inhibición calculadas a partir de la ecuación 5.13, cuyos valores incrementan con el tiempo, lo cual concuerda con la tendencia encontrada en las pruebas realizadas en macroescala. Sin embargo, los valores de eficiencia fueron menores, efecto que podría estar relacionado con el proceso de difusión de las moléculas de inhibidor en el interior de la punta de micropipeta, el cual se ve afectado por las paredes de la misma, puesto que solo se tiene una contribución normal hacia la superficie en lugar de la difusión convergente observada en electrodos a dimensiones pequeñas libres (Figura 5.22).

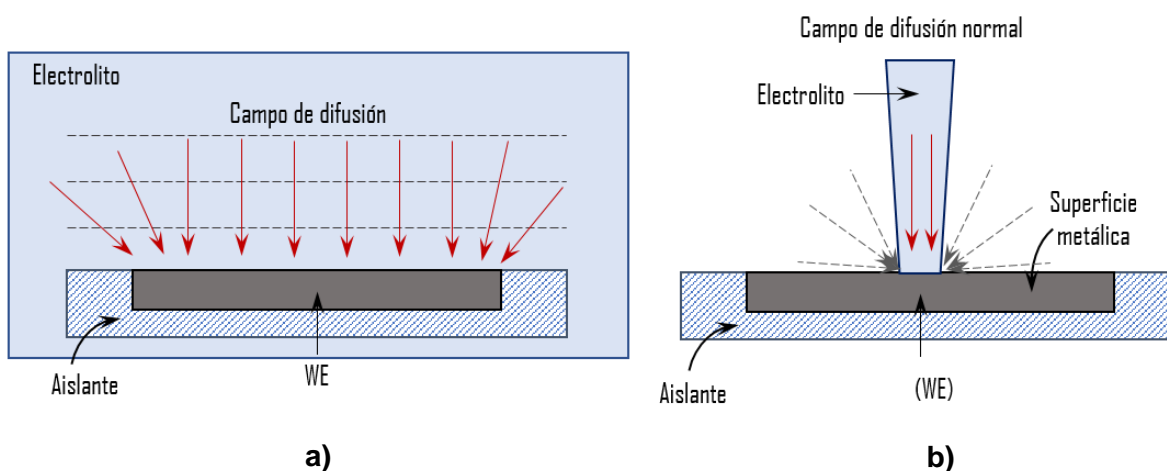
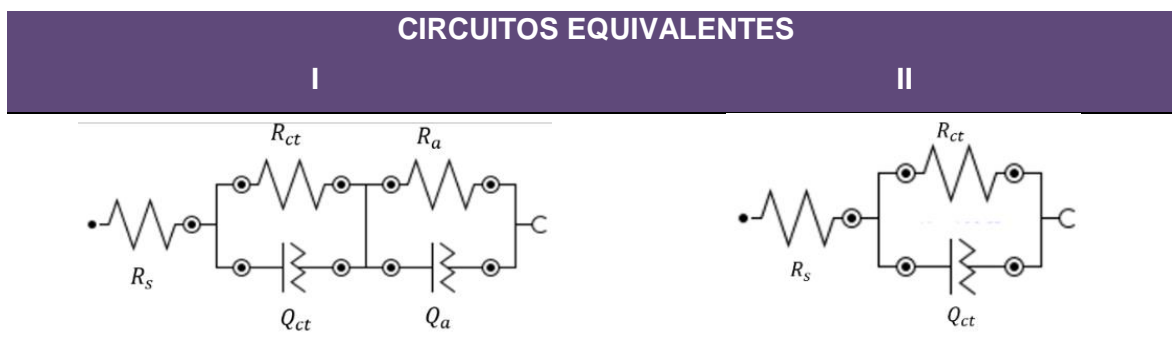


Figura 5.22. Campos de difusión en: **a)** Macroescala y **b)** Microescala.

También, se evaluó la respuesta de impedancia obtenida con un flujo de electrolito de 3.5 mL/min. Los datos experimentales obtenidos fueron ajustados a los circuitos equivalentes mostrados en la Tabla 5.17.

Tabla 5.17. Circuitos equivalentes empleados para las pruebas con flujo de electrolito.



En la Figura 5.23, se muestran los diagramas de Nyquist obtenidos para el blanco, donde la aplicación del flujo de electrolito, eliminó tanto el proceso inductivo como el difusional en la capa finita, los cuales fueron asociados a la acumulación de productos de corrosión sobre la superficie del WE. Por esta razón, el circuito equivalente empleado para el ajuste de los datos experimentales para el blanco con flujo de electrolito no cuenta con los elementos eléctricos como el inductor y la impedancia de Gerischer, dando lugar a una respuesta de impedancia similar a la obtenida en las pruebas a macroescala, donde se empleó el circuito equivalente I (Tabla 5.17).

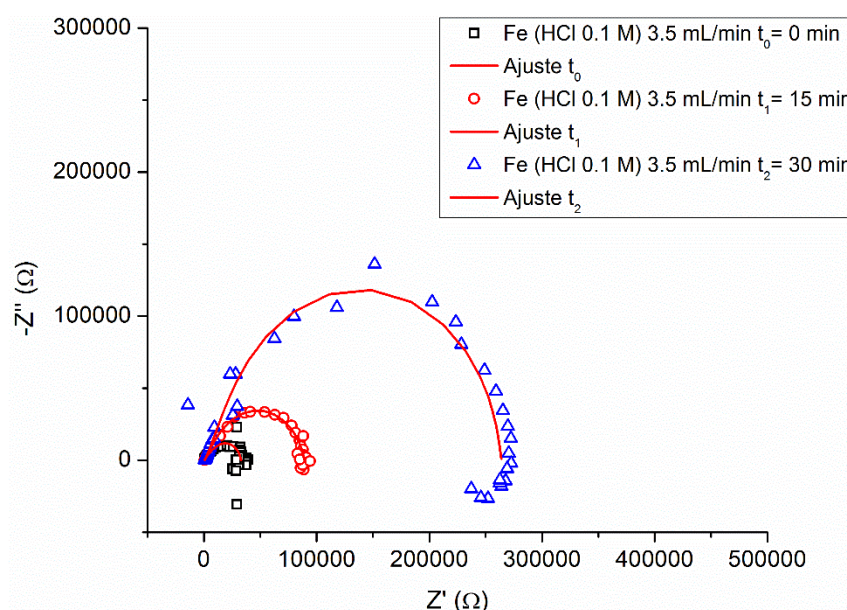


Figura 5.23. Diagramas de Nyquist para Fe en HCl 0.1M (microescala y con flujo de electrolito de 3.5 mL/min).

En la Figura 5.24, se muestran los diagramas de Nyquist obtenidos con los medios con inhibidor y un flujo de 3.5 mL/min, cuyos datos experimentales fueron ajustados al circuito equivalente II (Tabla 5.17).

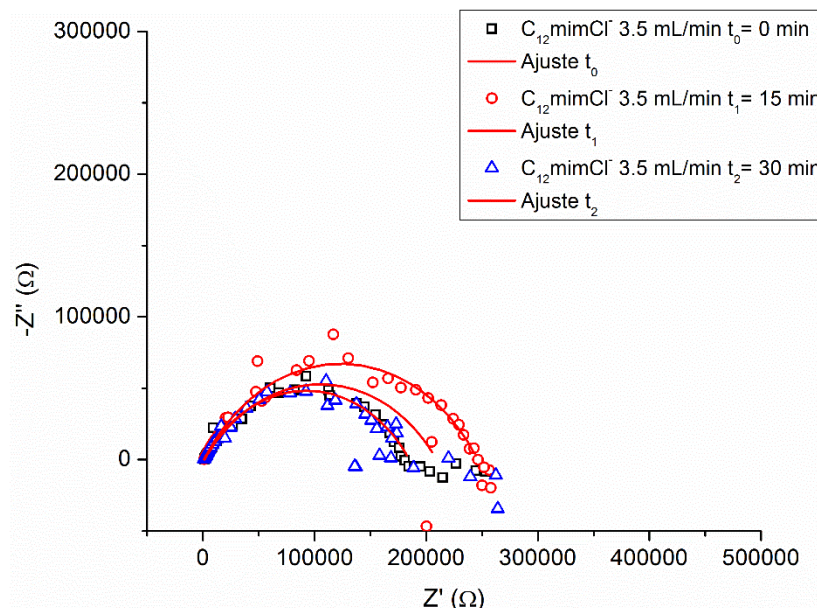


Figura 5.24. Diagramas de Nyquist para Fe en presencia de 100 ppm $C_{12}mimCl^-$ (microescala y con flujo de electrolito de 3.5 mL/min).

Los resultados mostrados en la Tabla 5.18, mostraron nuevamente un aumento en la resistencia asociada con la transferencia de carga (R_{ct}), para los medios con inhibidor (219.3 a 1425.5 $\Omega \cdot cm^2$), efecto que fue atribuido a la adsorción de las moléculas de $C_{12}mimCl^-$ en la superficie metálica. El flujo generó un incremento en el valor de las eficiencias en comparación con las eficiencias de inhibición obtenidas con la microcelda con electrolito estancado, efecto que podría deberse a que el flujo produce un acceso rápido y fácil de las moléculas de $C_{12}mimCl^-$ hacia la superficie metálica, compensando los efectos generados por las paredes de la punta de la microcelda.

Tabla 5.18. Valores promedio de los diferentes elementos eléctricos que componen los circuitos equivalentes para las pruebas de Fe realizadas con la microcelda electroquímica con un flujo de electrolito de 3.5 mL/min.

MEDIO	PRUEBA (min)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Q_1 Y_0 (nMho)	n	R_a ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Q_2 Y_0 (nMho)	n	C_{dl} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	EI (%)
HCl (0.1M)	t0= 0	1.14	31.6	2085.0	0.59	47.8	468	0.91	99.88	0
	σ_{t_0}	0.15	13.9	1279.9	0.06	8.5	151	0.02	73.17	
	t1= 15	1.09	45.9	2880.0	0.56	136.8	296	0.89	182.60	
	σ_{t_1}	0.15	13.6	1060.7	0.04	1.2	16	0.04	103.51	
	t2= 30	1.09	52.4	4625.0	0.55	401.5	217	0.91	229.77	
	σ_{t_2}	0.18	38.6	4362.8	0.09	51.4	42	0.11	140.65	
C ₁₂ mimCl ⁻ (100 ppm)	t0= 0	2.47	219.3	715.7	0.62	-	-	-	54.03	85.6
	σ_{t_0}	0.29	164.4	204.1	0.03	-	-	-	17.67	
	t1= 15	2.33	584.5	459.7	0.63	-	-	-	71.03	92.14
	σ_{t_1}	0.24	381.8	106.3	0.05	-	-	-	45.26	
	t2= 30	1.93	1425.5	429.7	0.62	-	-	-	71.54	96.32
	σ_{t_2}	0.53	1153.2	206.1	0.05	-	-	-	3.79	

(-) No existe el elemento en el circuito equivalente

A partir de la ecuación 5.15, se determinó el espesor de la capa formada por las moléculas de $C_{12}mimCl^-$ adsorbidas en la superficie metálica (d). En la Tabla 5.19, se muestran los valores de d para las pruebas realizadas en macroescala y microescala (con y sin flujo de electrolito), donde $\varepsilon = 78.5$, $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ F/m y $A = 1.96 \times 10^{-7}$ m².

Tabla 5.19. Espesores de las capas formadas por las moléculas de $C_{12}mimCl^-$ adsorbidas.

PRUEBA (min)	ESPESOR DE LA CAPA PROTECTORA ($d = \text{\AA}$)		
	MACROESCALA	MICROESCALA	
		Electrolito estancado	Flujo de electrolito (3.5 mL/min)
$t_0 = 0$	3.70	4.51	12.86
$t_1 = 15$	6.84	5.21	9.79
$t_2 = 30$	6.96	6.00	9.72

En la Tabla 5.19, se puede observar que los espesores de las capas formadas por las moléculas de $C_{12}mimCl^-$ adsorbidas sobre la superficie metálica en macroescala y microescala poseen valores muy similares al inicio de la prueba ($t_0 = 0$ min), siendo de 4 y 4.5 Å, respectivamente. Al incrementar el tiempo de exposición del metal al medio con inhibidor, se observó un incremento del espesor de la capa de 7 y 6 Å respectivamente. El aumento de la capa puede ser indicativo de que las moléculas de inhibidor forman múltiples capas protectoras, efecto que coincide con el modelo de isoterma de adsorción de Frumkin usado para el ajuste de los datos experimentales.

En las pruebas con flujo de electrolito, se observó que el espesor de la capa al inicio de la prueba ($t_0 = 0$ min) fue de 13 Å, espesor que fue mucho mayor que los obtenidos en macroescala y microescala con electrolito estancado, lo cual puede ser debido a que el flujo favorece el transporte de las moléculas de $C_{12}mimCl^-$ hacia

la superficie metálica, lo cual posiblemente generó que un mayor número de moléculas sean adsorbidas en la superficie del metal. Sin embargo, al incrementar el tiempo de exposición al medio ($t_1 = 15$ y $t_2 = 30$ min), el espesor de la capa protectora disminuye a ~ 10 Å, lo cual podría deberse a que el flujo constantemente impacta con la superficie metálica arrastrando parte de las moléculas que se han podido adsorber en el tiempo inicial.

BIBLIOGRAFÍA

1. Ashassi-Sorkhabi, H. & Es'haghi, M. Corrosion inhibition of mild steel in acidic media by [BMIm]Br Ionic liquid. *Mater. Chem. Phys.* **114**, 267–271 (2009).
2. Cai, M., Liang, Y., Zhou, F. & Liu, W. Anticorrosion imidazolium ionic liquids as the additive in poly (ethylene glycol) for steel/Cu-Sn alloy contacts. *Faraday Discuss.* **156**, 147–157 (2012).
3. Caporali, Stefano, Fossati, Alessio, Lavacchi, Alessandro, Perissi, Ilaria, Tolstogouzov, Alexander, Bardi, U. Aluminium electroplated from ionic liquids as protective coating against steel corrosion. *Corros. Sci.* **50**, 534–539 (2008).
4. Likhanova, Natalva. V, Olivares-Xometl, O., Guzmán-Lucero, D., Domínguez-Aguilar, M. A., Nava, N., Corrales-Luna, M., Mendoza, M. C. Corrosion Inhibition of Carbon Steel in Acidic Environment by Hexafluorophosphate as Anion. *Int. J. Electrochem. Sci.* 4514–4536 (2011). doi:10.4152/pea.201106375
5. Khaled, K. F. The inhibition of benzimidazole derivatives on corrosion of iron in 1 M HCl solutions. *Electrochim. Acta* **48**, 2493–2503 (2003).
6. Ibrahim, M. A. M., Messali, Mouslim, Moussa, Ziad, Alzahrani, Abdullah Y., Alamry, Saleh N. & Hammouti, B. Corrosion Inhibition of Carbon Steel by Imidazolium and Pyridinium Cation Ionic Liquids in Acidic Environment. *Port. Electrochim. Acta* **6**, 375–389 (2011).
7. Likhanova, Natalya V., Domínguez-Aguilar, M. A. & Olivares-Xometl, O., Nava-Entzana, N., Arce, E., Dorantes, H. The effect of ionic liquids with imidazolium and pyridinium cations on the corrosion inhibition of mild steel in acidic environment. *Corros. Sci.* **52**, 2088–2097 (2010).
8. Lin, P.-C., Sun, I.-W., Chang, J.-K., Su, C.-J. & Lin, J.-C. Corrosion

- characteristics of nickel, copper, and stainless steel in a Lewis neutral chloroaluminate ionic liquid. *Corros. Sci.* **53**, 4318–4323 (2011).
9. Lozano, I., Mazario, E., Olivares-Xometl, C. O., Likhanova, N. V. & Herrasti, P. Corrosion behaviour of API 5LX52 steel in HCl and H₂SO₄ media in the presence of 1,3-dibencilimidazolio acetate and 1,3-dibencilimidazolio dodecanoate ionic liquids as inhibitors. *Mater. Chem. Phys.* **147**, 191–197 (2014).
 10. Morales, A. G. R.-. Effect of an Imidazoline [IM-NH17] on the Corrosion Process of API 5L-X52 Steel Exposed in Acidified Brines. *RIIT* 363–372 (2009).
 11. Olivares-Xometl, O., López-Aguilar, C., Herrasti-González, P., Likhanova, N. V., Lijanova, I., Martinez-Palou, R., Rivera-Márquez, J. A. Adsorption and corrosion inhibition performance by three new ionic liquids on API 5L X52 steel surface in acid media. *Ind. Eng. Chem. Res.* **53**, 9534–9543 (2014).
 12. Quraishi, M. A., Rafiquee, M. Z. A., Khan, Sadaf, Saxena, N. Corrosion inhibition of aluminium in acid solutions by some imidazoline derivatives. *J. Appl. Electrochem.* **37**, 1153–1162 (2007).
 13. Scendo, M. & Uznanska, J. The effect of ionic liquids on the corrosion inhibition of copper in acidic chloride solutions. *Int. J. Corros.* **2011**, 1–13 (2011).
 14. Trombetta, F., de Souza, R. F. & de Souza, M. O. Borges, C., B., Panno, N. F., Martini, E. M. A. Stability of aluminium in 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid and ethylene glycol mixtures. *Corros. Sci.* **53**, 51–58 (2011).
 15. Tseng, Chien-Hsiung., Chang, Jeng-Kuei, Chen, J.-R. & Tsai, W. T., Deng, Ming-Jay, Sun, I.-W. Corrosion behaviors of materials in aluminum chloride – 1-ethyl-3- methylimidazolium chloride ionic liquid. *Electrochem. commun.* **12**, 1091–1094 (2010).

16. Sekine, Isao, Yoshirou, Nakahata, Tanabe, H. The corrosion inhibition of mild steel by ascorbic and folic acids. *Corros. Sci.* **28**, 987–1001 (1988).
17. Jones, D. A. *Principles and Prevention of Corrosion*. (Prentice Hall Upper Saddle River, NJ, 1996).
18. Bentiss, F., Lagrenée, M., Traisnel, M., Hornez, J. C. The corrosion inhibition of mild steel in acidic media by a new triazole derivative. *Corros. Sci.* **41**, 789–803 (1999).
19. Bentiss, F., Traisnel, M. & Lagrenée, M. The substituted 1, 3, 4-oxadiazoles : a new class of corrosion inhibitors of mild steel in acidic media. *Corros. Sci.* **42**, 127–146 (2000).
20. Elkacimi, Y., Achnin, M., Aouine, Y., Touhami, M. E., Alami, A., Tour, R., Sfaira, M., Chebabe, D., Elachqar, A., Hammouti, B. Inhibition of Mild Steel Corrosion by some Phenyltetrazole Substituted Compounds in Hydrochloric Acid. *Port. Electrochim. Acta* **30**, 53–65 (2012).
21. Murulana, Lutendo-C., Singh, Ashish-K., Shukla, Sudhish-K., Kabanda, Mwadham-M., Ebenso, E.-E. Experimental and Quantum Chemical Studies of Some Bis (trifluoromethyl-sulfonyl) Imide Imidazolium-Based Ionic Liquids as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution. *Ind. Eng. Chem. Res.* **51**, 13282–13299 (2012).
22. Cornell, R. M. & Schwertmann, U. *The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. (Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, 2003).
23. Yurt, A., Balaban, A., Kandemir, S. U., Bereket, G. & Erk, B. Investigation on some Schiff bases as HCl corrosion inhibitors for carbon steel. *Mater. Chem. Phys.* **85**, 420–426 (2004).
24. Deyab, M. A. Effect of cationic surfactant and inorganic anions on the electrochemical behavior of carbon steel in formation water. *Corros. Sci.* **49**, 2315–2328 (2007).

25. Zhang, Q. B. & Hua, Y. X. Corrosion inhibition of mild steel by alkylimidazolium ionic liquids in hydrochloric acid. *Electrochim. Acta* **54**, 1881–1887 (2009).
26. Solmaz, R., Kardas, G., Culha, M., Yazici, B., Erbil, M. Investigation of adsorption and inhibitive effect of 2-mercaptothiazoline on corrosion of mild steel in hydrochloric acid media. *Electrochim. Acta* **53**, 5941–5952 (2008).
27. Larios-Durán, E. R., Antaño-López, R., Keddam, M., Meas, Y., Takenouti, H., Vivier, V. Dynamics of double-layer by AC modulation of the interfacial capacitance and associated transfer functions. *Electrochim. Acta* **55**, 6292–6298 (2010).
28. Antaño-Lopez, R., Keddam, M., Takenouti, H. A new experimental approach to the time-constants of electrochemical impedance: Frequency response of the double layer capacitance. *Electrochim. Acta* **46**, 3611–3617 (2001).
29. Epelboin, I., Gadrielli, C., Keddam, M., Takenouti, H. A Model of the Anodic Behaviour in Sulphuric Acid Medium * of Iron. *Electrochim. Acta* **20**, 913–916 (1975).
30. Macdonald, J. R. *Impedance Spectroscopy, Theory , Experiment , and Applications*. America **177**, (Wiley-Interscience, 2005).
31. Amin, Mohammed A., El-rehim, Sayed S. Abd. El-Sherbini, E. E. R., Bayoumi, R. S. The inhibition of low carbon steel corrosion in hydrochloric acid solutions by succinic acid. *Electrochim. Acta* **52**, 3588–3600 (2007).
32. Alves, V. A., Reis, R. Q., Santos, I. C. B., Souza, D. G., Gonçalves, T. d. F. & Pereira-da-Silva, M. A., Rossi, A., da Silva, L. A. In situ impedance spectroscopy study of the electrochemical corrosion of Ti and Ti-6Al-4V in simulated body fluid at 25 °C and 37 °C. *Corros. Sci.* **51**, 2473–2482 (2009).
33. Rammelt, U., Köhler, S. & Reinhard, G. EIS characterization of the inhibition of mild steel corrosion with carboxylates in neutral aqueous solution. *Electrochim. Acta* **53**, 6968–6972 (2008).

34. Banaś, J., Lelek-Borkowska, U., Mazurkiewicz, B., Solarski, W. Effect of CO₂ and H₂S on the composition and stability of passive film on iron alloys in geothermal water. *Electrochim. Acta* **52**, 5704–5714 (2007).
35. Quraishi, M. A., Singh, A., Kumar, V., Kumar, D. & Kumar, A. Green approach to corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid and sulphuric acid solutions by the extract of *Murraya koenigii* leaves. *Mater. Chem. Phys.* **122**, 114–122 (2010).
36. Turcio-Ortega, D., Pandiyan, T. & García-Ochoa, E. M. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Study of the Film Formation of 2-imidazoline Derivatives on Carbon Steel in Acid Solution. *Mater. Sci.* **13**, 163–166 (2007).
37. Lohrengel, M. M., Rosenkranz, C., Klüppel, I., Moehring, A., Bettermann, H., den Bossche, B. & Deconinck, J. A new microcell or microreactor for material surface investigations at large current densities. *Electrochim. Acta* **49**, 2863–2870 (2004).
38. Andreatta, F. & Fedrizzi, L. The use of the electrochemical micro-cell for the investigation of corrosion phenomena. *Electrochim. Acta* **203**, 337–349 (2016).
39. Andreatta, F., Lohrengel, M. M., Terryn, H. & De Wit, J. H. W. Electrochemical characterisation of aluminium AA7075-T6 and solution heat treated AA7075 using a micro-capillary cell. *Electrochim. Acta* **48**, 3239–3247 (2003).
40. Arjmand, F. & Adriaens, A. Microcapillary electrochemical droplet cells : applications in solid-state surface analysis. *J. Solid State Electrochem.* 1779–1788 (2014). doi:10.1007/s10008-014-2413-3
41. Macdonald, J. R. *Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems*. (Wiley-Interscience, 1987).
42. Fushimi, K., Takabatake, Y., Nakanishi, T., Hasegawa, Y. Microelectrode techniques for corrosion research of iron. *Electrochim. Acta* **113**, 741–747

(2013).

43. Chemistry Dashboard. *United States, Environmental protection agency* (2017). Available at: <https://comptox.epa.gov/dashboard/dsstoxdb/results?search=OPXNHKQUEXEWAM#toxval>.
44. Boukamp, B. A. & Bouwmeester, H. J. M. Interpretation of the Gerischer impedance in solid state ionics. *Solid State Ionics* **157**, 29–33 (2003).
45. Levillain, E., Demortier, A. & Lelieur, J. P. Electrochemical impedance of solutions of polysulfides in liquid ammonia: experimental evidence for the Gerischer impedance. *J. Electroanal. Chem.* **394**, 103–115 (1995).

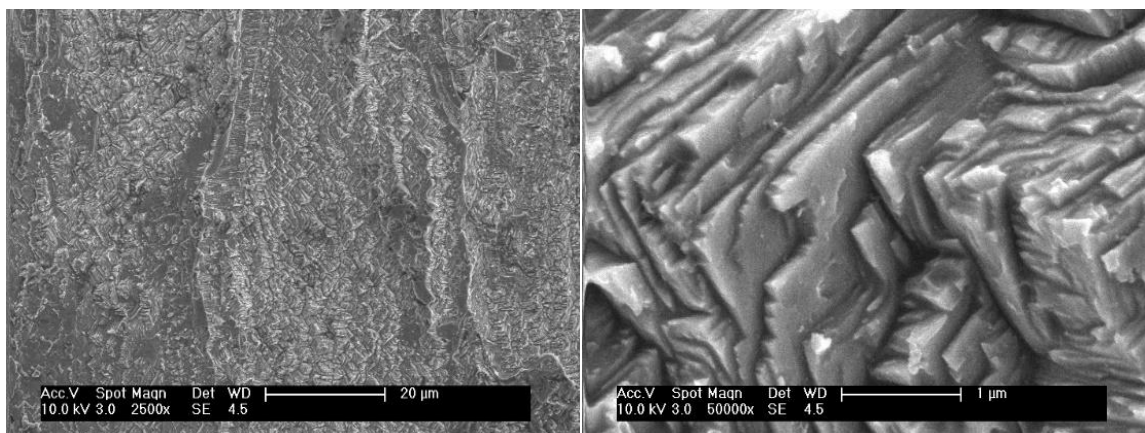
APÉNDICE III

(CAPÍTULO 5)

Micrografías realizadas por SEM con diferentes aumentos: **a)** 2500 x y **b)** 50000 x, de los testigos de acero y cobre que fueron expuestos a medios con y sin inhibidor, resultantes de la prueba de pérdida de peso.

- **Testigos de acero**

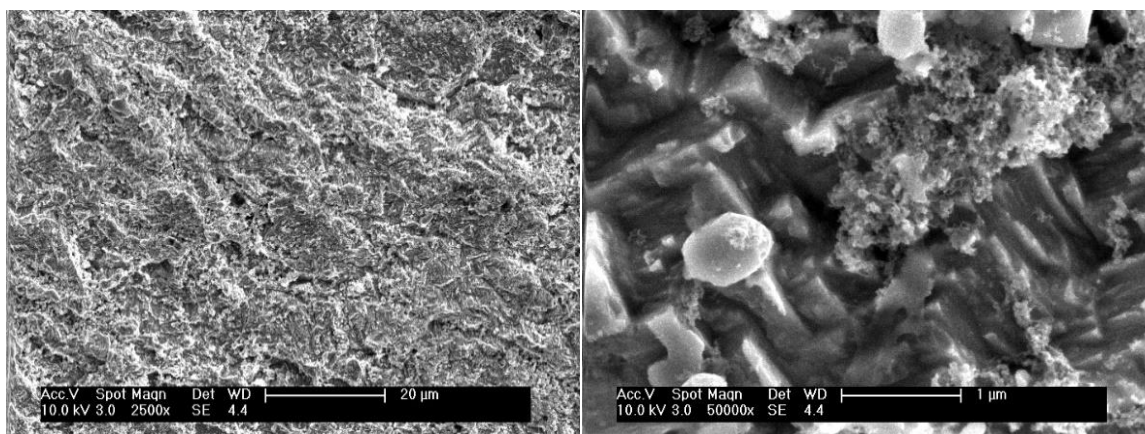
Micrografía SEM para acero en presencia de HCl 0.1M (blanco)



a)

b)

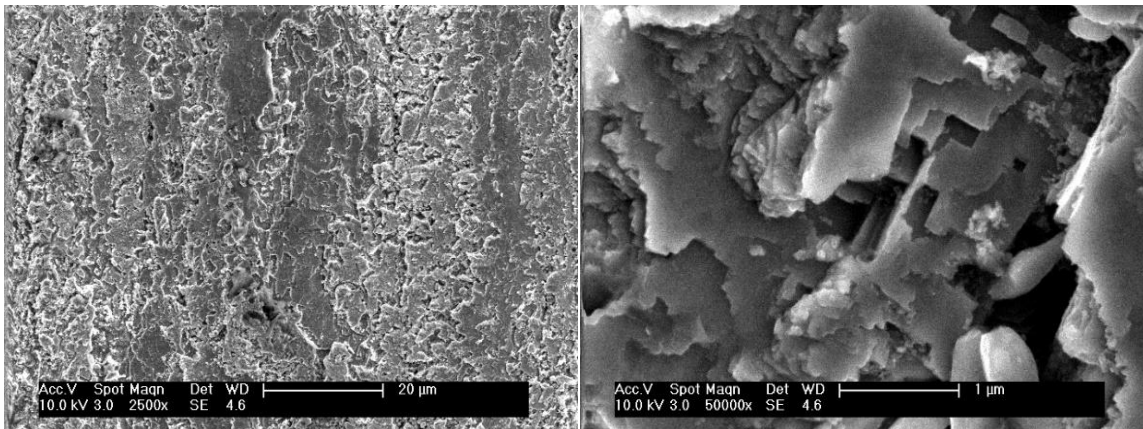
Micrografía SEM para acero en presencia de 100 ppm de EmimCl y HCl 0.1M



a)

b)

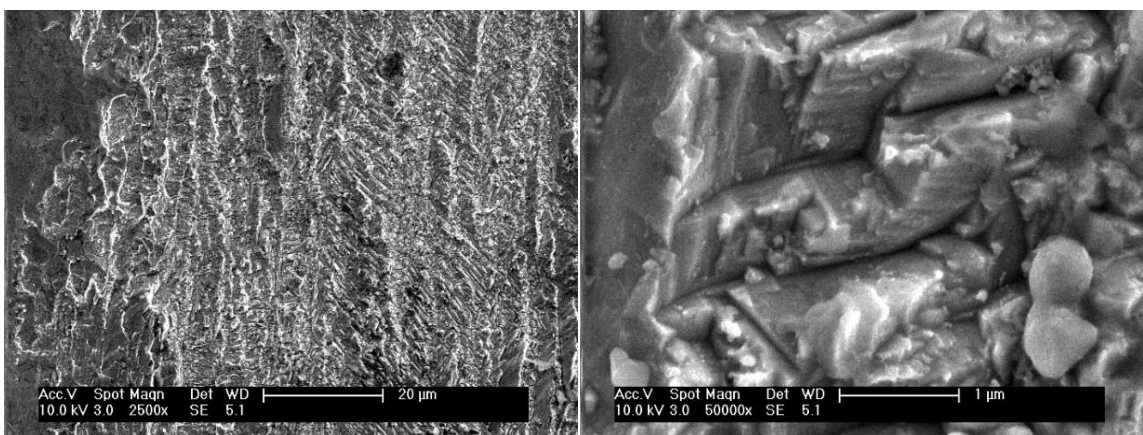
Micrografía SEM para acero en presencia de 100 ppm de BmimBr⁻ y HCl 0.1M



a)

b)

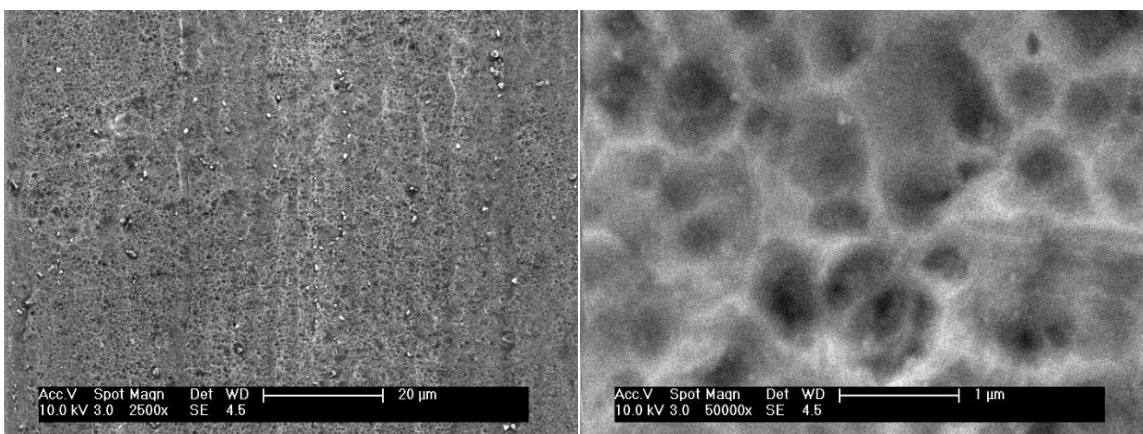
Micrografía SEM para acero en presencia de 100 ppm de HmimCl⁻ y HCl 0.1M



a)

b)

Micrografía SEM para acero en presencia de 100 ppm de C₁₂mimCl⁻ y HCl 0.1M



a)

b)

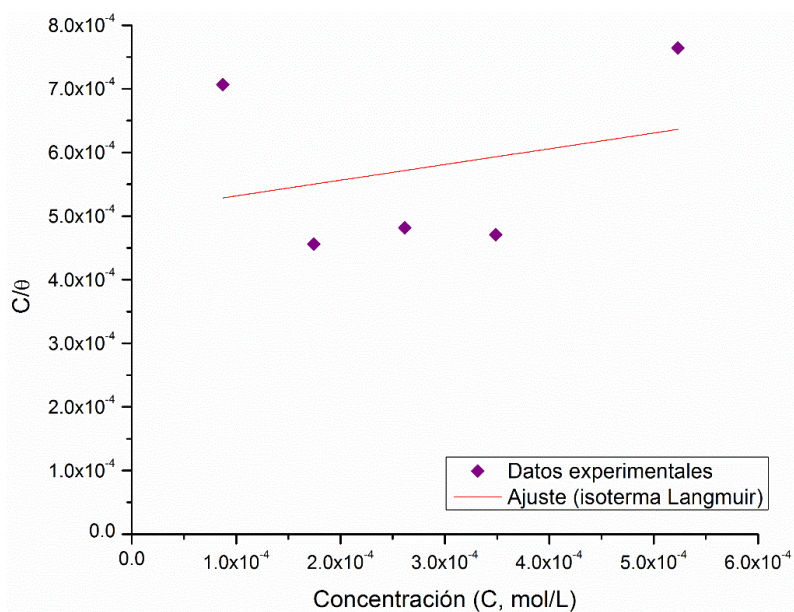
APÉNDICE IV

(Capítulo 5)

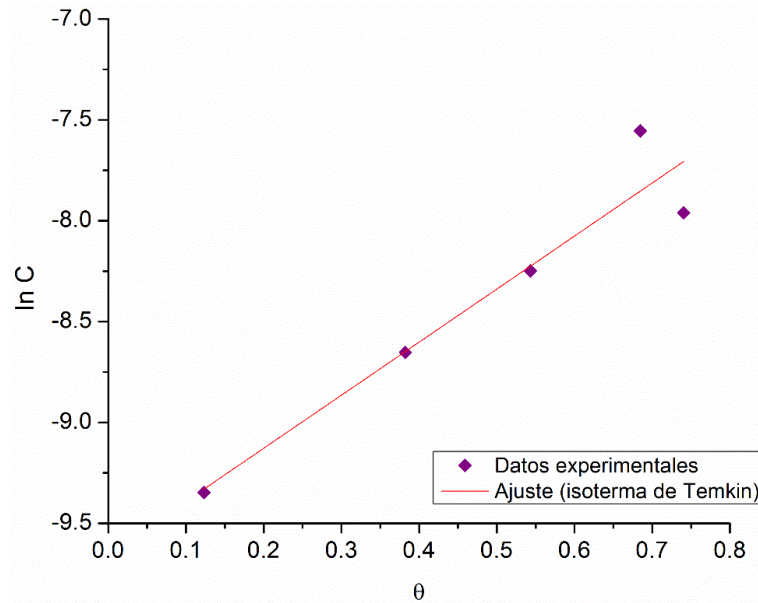
Determinación de las isothermas de adsorción para acero y cobre con diferentes concentraciones de C₁₂mimCl⁻ en el medio de HCl 0.1M. Donde θ , es el grado de cobertura proporcionada por el inhibidor.

$$\theta = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}^{inh}}{i_{corr}^0}$$

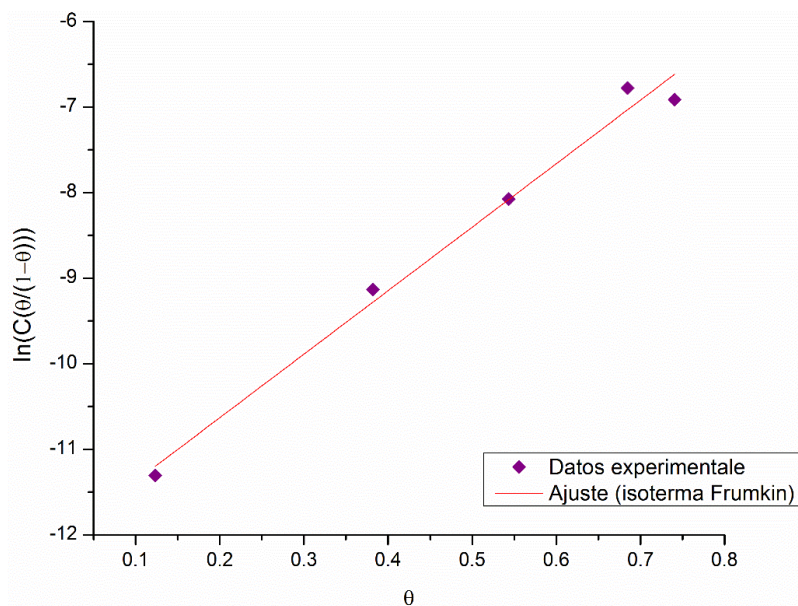
CONCENTRACIÓN			LANGMUIR			ECUACIÓN
ppm	mol/L	EI %	θ	C	C/ θ	LINEALIZADA
25	8.72E-05	12.35	0.124	8.72E-05	7.06E-04	$\frac{C}{\theta} = C + \frac{1}{K_{ads}}$
50	1.74E-04	38.24	0.382	1.74E-04	4.56E-04	
75	2.62E-04	54.33	0.543	2.62E-04	4.82E-04	ECUACIÓN AJUSTE
100	3.49E-04	74.05	0.740	3.49E-04	4.71E-04	
150	5.23E-04	68.48	0.685	5.23E-04	7.64E-04	$y = 0.25x + 5.07E - 4$
r^2			0.079			



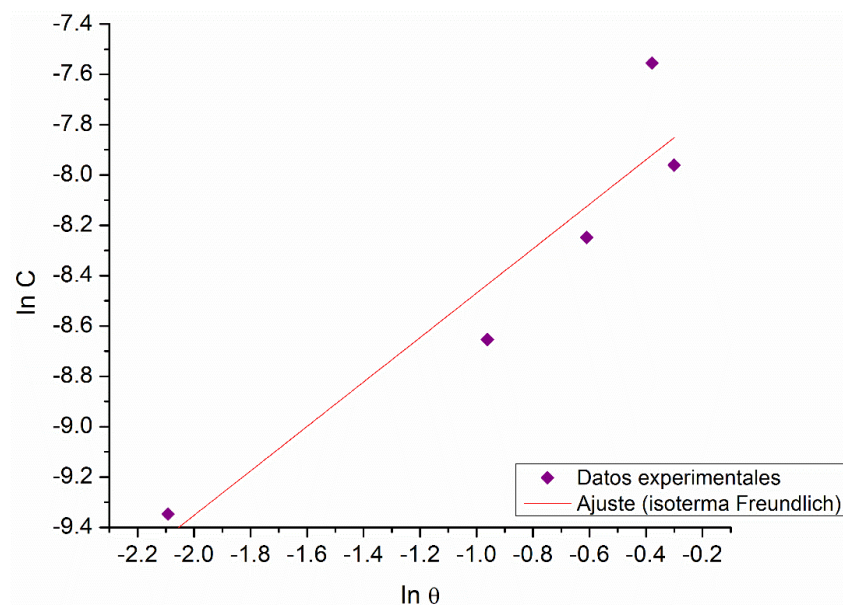
CONCENTRACIÓN			TEMKIN		ECUACIÓN LINEALIZADA
ppm	mol/L	EI %	$\ln C$	θ	
25	8.72E-05	12.35	-9.347	0.124	$\ln C = f\theta - \ln(K_{ads})$
50	1.74E-04	38.24	-8.654	0.382	
75	2.62E-04	54.33	-8.248	0.543	
100	3.49E-04	74.05	-7.961	0.740	
150	5.23E-04	68.48	-7.555	0.685	
r^2			0.92		ECUACIÓN AJUSTE
					$y = 2.631x - 9.655$



CONCENTRACIÓN			FRUMKIN		ECUACIÓN LINEALIZADA
ppm	mol/L	EI %	$\ln \left[C \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) \right]$	θ	
25	8.72E-05	12.35	-11.307	0.124	$\ln \left[C \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) \right] = f\theta - \ln(K_{ads})$
50	1.74E-04	38.24	-9.133	0.382	
75	2.62E-04	54.33	-8.075	0.543	
100	3.49E-04	74.05	-6.912	0.740	
150	5.23E-04	68.48	-6.780	0.685	
r^2			0.98		ECUACIÓN AJUSTE
					$y = 7.424x - 12.116$



CONCENTRACIÓN		EI %	FREUNDLICH		ECUACIÓN LINEALIZADA
ppm	mol/L		$\ln C$	$\ln \theta$	
25	8.72E-05	12.35	-9.347	-2.091	$\ln C = n \ln \theta - n \ln K_{ads}$
50	1.74E-04	38.24	-8.654	-0.961	
75	2.62E-04	54.33	-8.248	-0.610	
100	3.49E-04	74.05	-7.961	-0.300	
150	5.23E-04	68.48	-7.555	-0.379	ECUACIÓN AJUSTE
r^2			0.88		$y = 0.883x - 7.586$



APÉNDICE V

(Capítulo 5)

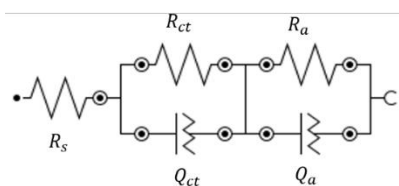
Las pruebas de EIS fueron realizadas variando el tiempo de exposición metálica, empleando dos series con diferentes condiciones:

PRUEBAS EXPERIMENTALES	t0 (tiempo inicial)	0 min
	t1	15 min
	t2	30 min

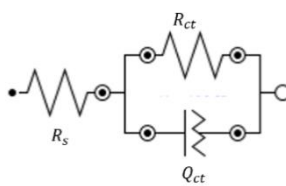
Para las pruebas realizadas a macroescala y microescala empleando electrodos de Fe en presencia de medios con y sin inhibidor, se hizo uso de tres diferentes circuitos equivalentes, debido a que representaron adecuadamente los resultados experimentales.

CIRCUITOS EQUIVALENTES

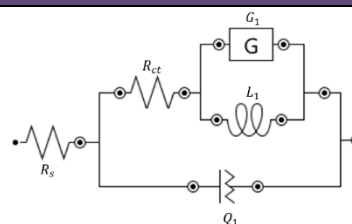
I



II

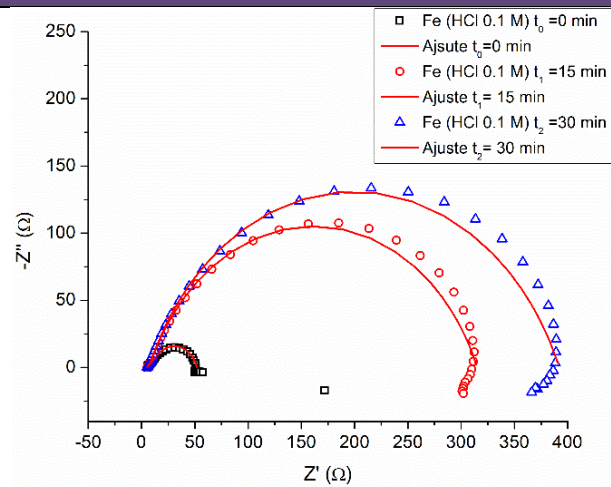


III

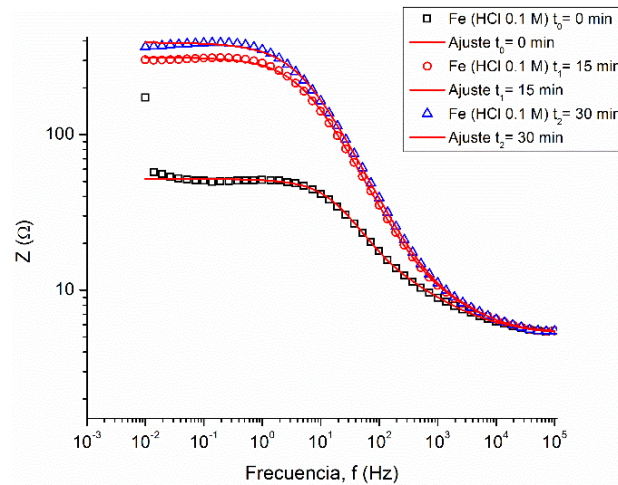


Fe en HCl 0.1 M (Macroescala), donde: a) Diagrama de Nyquist, b) Módulo de Bode y c) Bode de fase

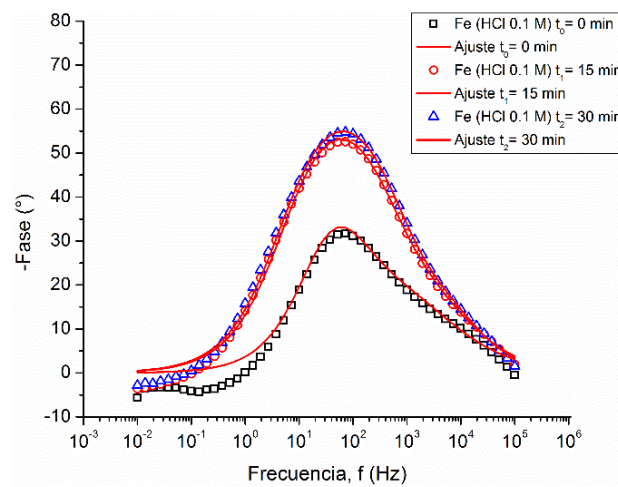
a)



b)

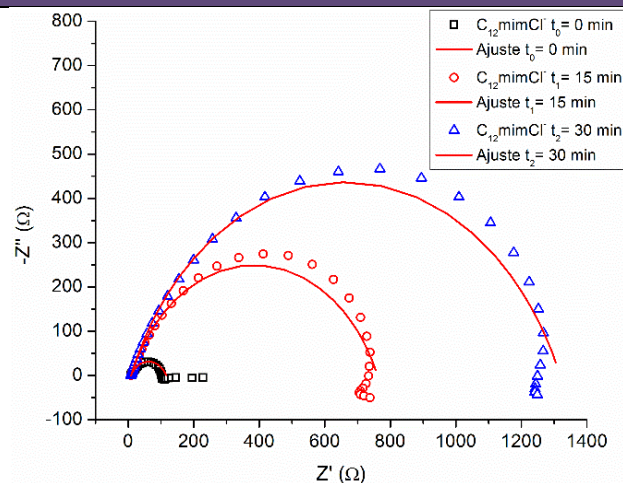


c)

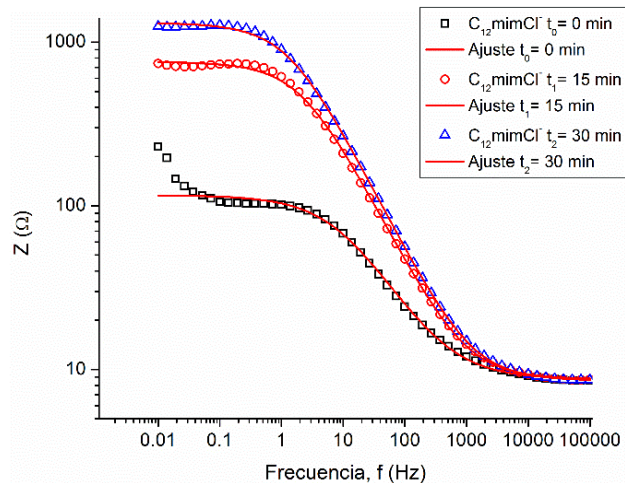


Fe en HCl 0.1 M con 100 ppm de $C_{12}mimCl$ (Macroescala), donde: a) Diagrama de Nyquist, b) Módulo de Bode y c) Bode de fase

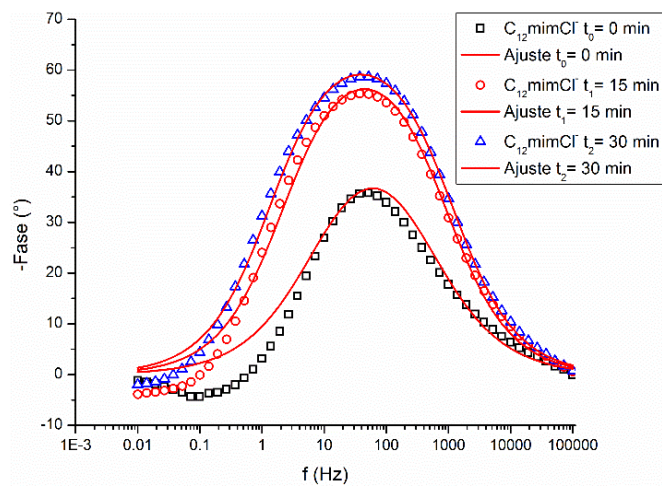
a)



b)

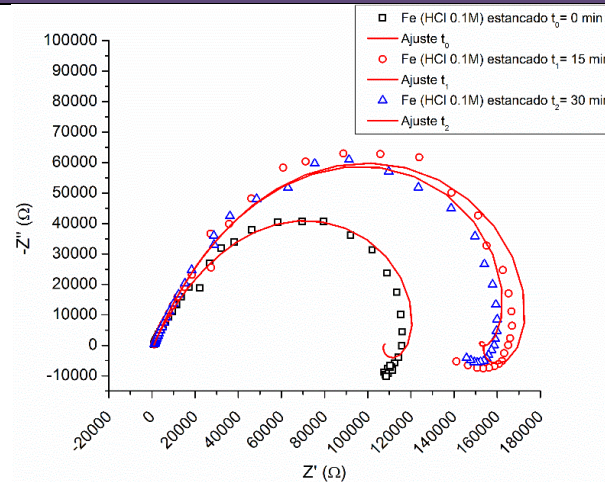


c)

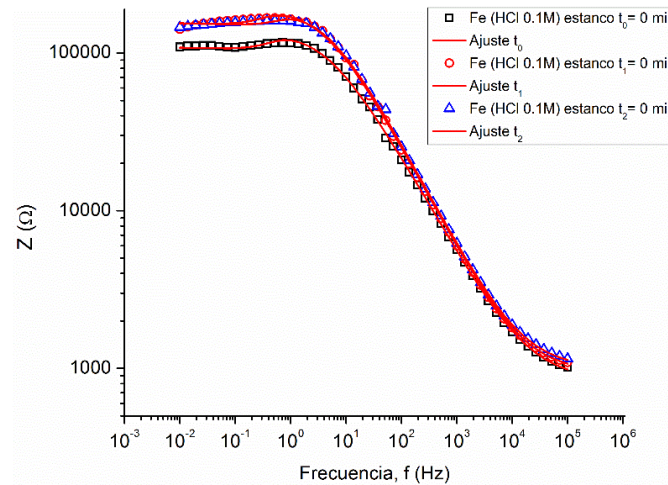


Fe en HCl 0.1 M (Microescala, electrolito estancado), donde: a) Diagrama de Nyquist, b) Módulo de Bode y c) Bode de fase

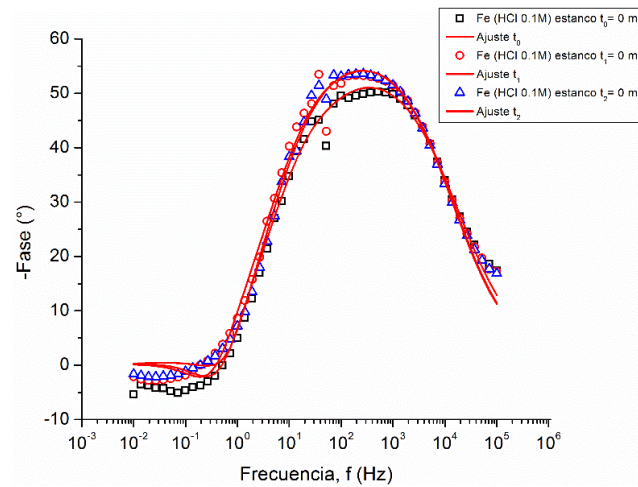
a)



b)



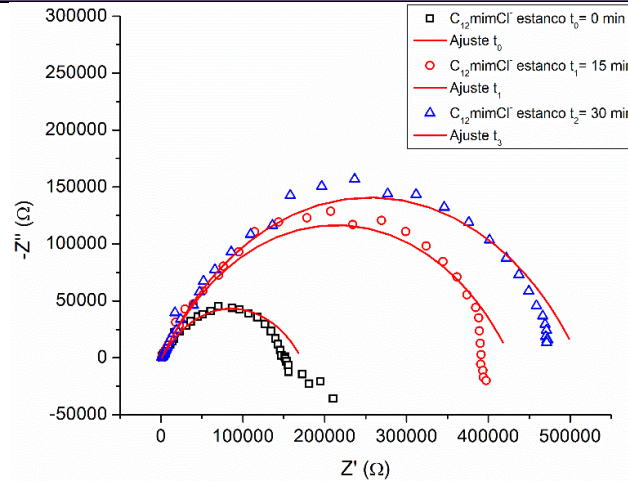
c)



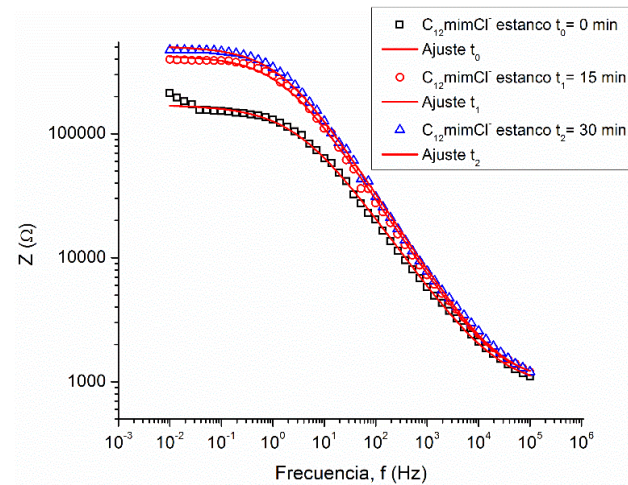
Fe en HCl 0.1 M con 100 ppm de $C_{12}mimCl$ (Microescala, electrolito estancado), donde:

a) Diagrama de Nyquist, b) Módulo de Bode y c) Bode de fase

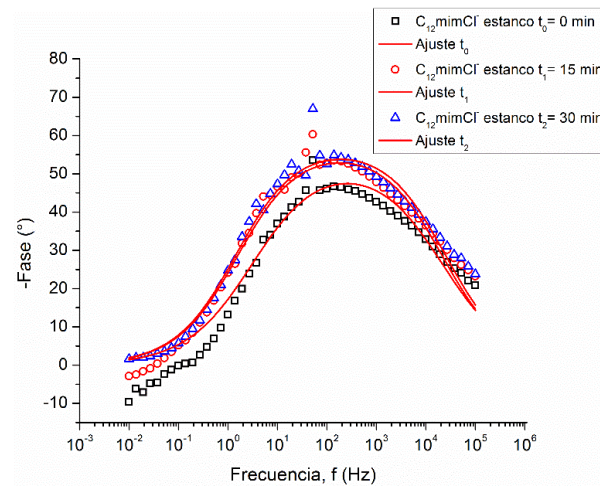
a)



b)

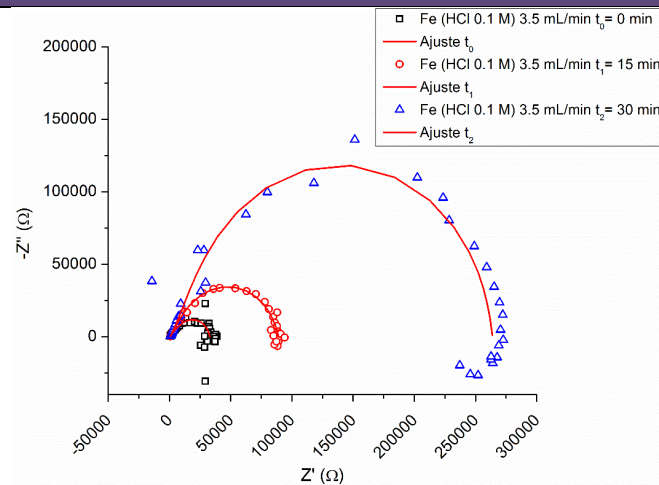


c)

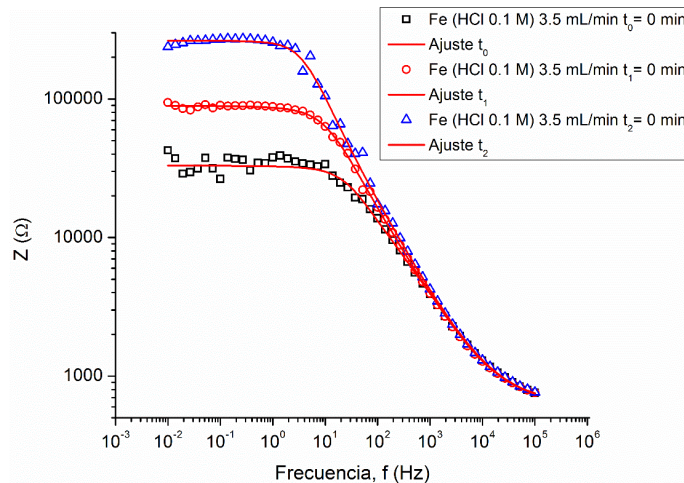


Fe en HCl 0.1 M (Microescala, flujo de electrolito de 3.5 mL/min), donde: a) Diagrama de Nyquist, b) Módulo de Bode y c) Bode de fase

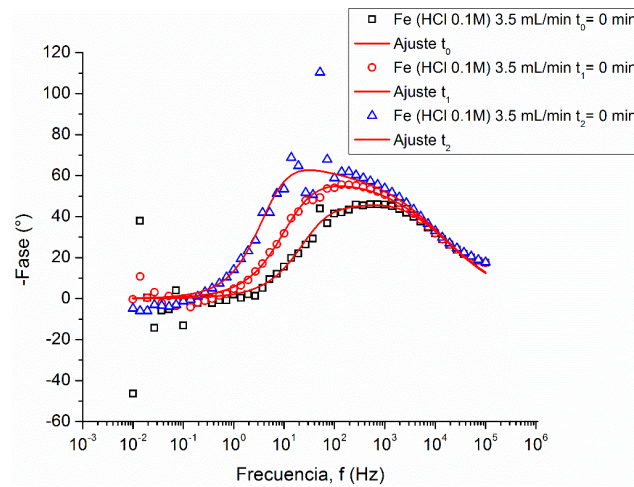
a)



b)

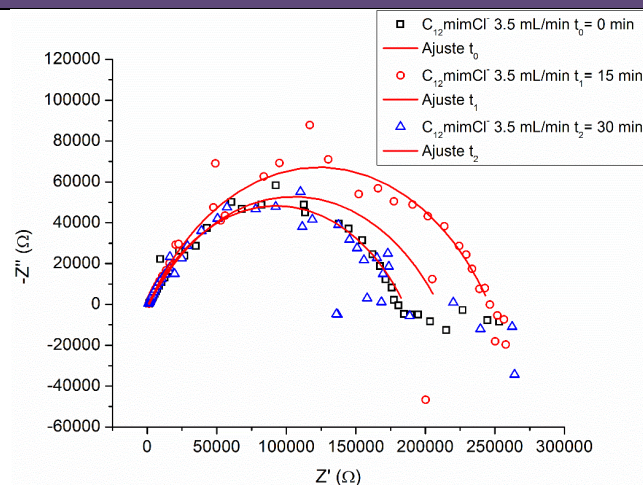


c)

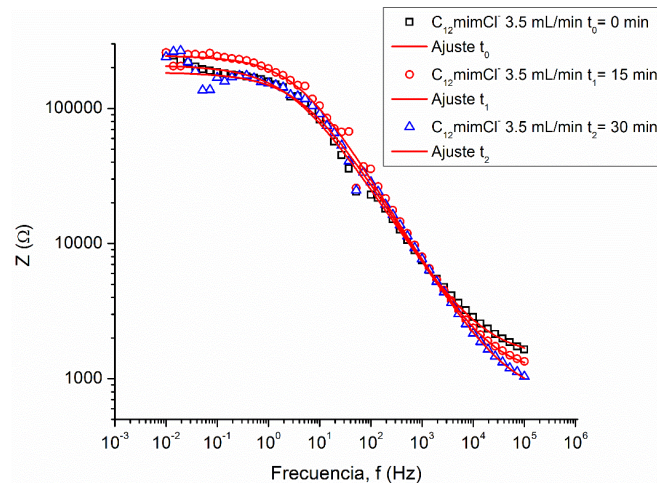


Fe en HCl 0.1 M con 100 ppm de $C_{12}mimCl$ (Microescala, flujo de electrolito de 3.5 mL/min), donde: a) Diagrama de Nyquist, b) Módulo de Bode y c) Bode de fase

a)



b)



c)

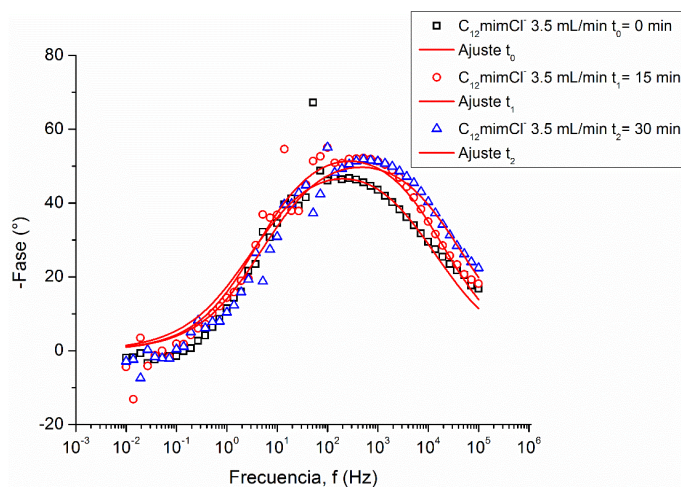


Tabla A.V.1. Parámetros obtenidos del ajuste con el circuito equivalente I, para Fe en presencia de HCl 0.1 M (macroescala).

MEDIO	PRUEBA (min)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Q_1 Y_0 (μMho)	n	R_a ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Q_2 Y_0 (μMho)	n	χ^2
HCl (0.1M) Prueba 1	$t_0 = 0$	5.23	6.93	4.93	0.579	39.9	467	0.832	0.61177
	$t_1 = 15$	5.20	2.64	510	0.665	307	229	0.764	0.057546
	$t_2 = 30$	5.28	1.76	126	0.808	385	203	0.761	0.050942
HCl (0.1M) Prueba 2	$t_0 = 0$	5.15	3.59	451	0.690	55.8	493	0.785	0.23213
	$t_1 = 15$	4.92	12.9	3040	0.494	228	247	0.815	0.055098
	$t_2 = 30$	5.00	5.24	1700	0.554	340	212	0.789	0.048812
HCl (0.1M) Prueba 3	$t_0 = 0$	5.52	4.57	768	0.642	47.1	469	0.805	0.14083
	$t_1 = 15$	5.48	2.09	190	0.781	298	293	0.760	0.061017
	$t_2 = 30$	5.19	11.9	3460	0.489	344	206	0.808	0.082113

Tabla A.V.2. Parámetros obtenidos del ajuste con el circuito equivalente II, para Fe en presencia de medios con C₁₂mimCl⁺ y HCl 0.1 M.

MEDIO C ₁₂ mimCl ⁺ (100 ppm)	PRUEBA (min)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Q_1		χ^2
				Y_0 (μMho)	n	
Prueba 1	$t_0 = 0$	8.68	108	634	0.671	0.72618
	$t_1 = 15$	8.71	752	187	0.746	0.14676
	$t_2 = 30$	8.54	1300	153	0.749	0.06132
Prueba 2	$t_0 = 0$	9.04	134	537	0.679	0.74549
	$t_1 = 15$	9.01	717	178	0.748	0.13284
	$t_2 = 30$	8.78	1580	155	0.743	0.018737
Prueba 3	$t_0 = 0$	8.13	138	745	0.652	0.76597
	$t_1 = 15$	8.30	804	215	0.735	0.062613
	$t_2 = 30$	8.22	1330	174	0.741	0.028954

Tabla A.V.3. Parámetros obtenidos del ajuste con el circuito equivalente III, para Fe en medios con HCl 0.1 M (microcelda con electrolito estancado).

MEDIO HCl (0.1 M)	PRUEBA (min)	R_s (Ω)	R_{ct} ($\text{k}\Omega$)	Q_1		L_1 (H)	K_a	G_1		χ^2
				Y_0 (nMho)	n			Y_0 (μMho)		
Punto 2	$t_0 = 0$	826	108	627	0.654	10900	145	2.270		0.10605
	$t_1 = 15$	934	154	427	0.680	19700	239	1.330		0.11833
	$t_2 = 30$	989	154	447	0.681	9670	474	0.972		0.081329
Punto 3	$t_0 = 0$	796	88.1	738	0.644	4490	339	2.700		0.084517
	$t_1 = 15$	894	172	468	0.678	14400	207	1.500		0.086646
	$t_2 = 30$	935	181	418	0.686	10700	564	0.859		0.08484

Tabla A.V.4. Parámetros obtenidos del ajuste con el circuito equivalente II, para Fe con inhibidor en medios de HCl 0.1 M (microcelda con electrolito estancado).

MEDIO C ₁₂ mimCl ⁺ (100 ppm)	PRUEBA (min)	R_s (Ω)	R_{ct} ($\text{k}\Omega$)	Q_1		χ^2
				Y_0 (nMho)	n	
Punto 1	$t_0 = 0$	889	170	980	0.598	0.43967
	$t_1 = 15$	988	426	544	0.638	0.31401
	$t_2 = 30$	968	509	474	0.644	0.27061
Punto 2	$t_0 = 0$	648	332	767	0.609	0.33573
	$t_1 = 15$	677	663	493	0.643	0.28596
	$t_2 = 30$	688	719	406	0.657	0.29621
Punto 3	$t_0 = 0$	1180	359	687	0.615	0.29625
	$t_1 = 15$	1220	859	435	0.655	0.22862
	$t_2 = 30$	1210	933	401	0.660	0.2084

Tabla A.V.5. Parámetros obtenidos del ajuste con el circuito equivalente I, para Fe en medios con HCl 0.1 M (microcelda con un flujo de electrolito de 3.5 mL/min).

MEDIO HCl (0.1 M)	PRUEBA (min)	R_s (Ω)	R_{ct} (k Ω)	Q_1		R_a (k Ω)	Q_2		χ^2
				Y_0 (nMho)	n		Y_0 (nMho)	n	
Punto 2	$t_0 = 0$	633	11.1	1180	0.632	21.3	361	0.927	1.4266
	$t_1 = 15$	609	18.5	2130	0.585	70.1	284	0.913	0.13805
	$t_2 = 30$	619	40.6	1540	0.607	223	187	0.990	0.98221
Punto 3	$t_0 = 0$	524	21.1	2990	0.545	27.4	575	0.899	1.6203
	$t_1 = 15$	501	28.3	3630	0.535	69.2	307	0.863	0.36153
	$t_2 = 30$	490	12.8	7710	0.483	186	246	0.832	0.2153

Tabla A.V.6. Parámetros obtenidos del ajuste con el circuito equivalente II, para Fe en medios con 100 ppm de C₁₂mimCl⁻ en HCl 0.1 M (microcelda con un flujo de electrolito de 3.5 mL/min).

MEDIO C ₁₂ mimCl ⁻ (100 ppm)	PRUEBA (min)	R_s (Ω)	R_{ct} (k Ω)	Q_1		χ^2
				Y_0 (nMho)	n	
Punto 1	$t_0 = 0$	1410	208	814	0.599	0.90542
	$t_1 = 15$	1080	245	524	0.639	0.93805
	$t_2 = 30$	712	184	647	0.615	1.0668
Punto 2	$t_0 = 0$	1260	70.5	481	0.656	3.1389
	$t_1 = 15$	1320	513	518	0.585	2.1883
	$t_2 = 30$	1250	644	405	0.568	3.087
Punto 3	$t_0 = 0$	1110	56.5	852	0.618	1.0967
	$t_1 = 15$	1160	135	337	0.676	6.7961
	$t_2 = 30$	993	1350	237	0.670	2.7417

CAPÍTULO 6

Recubrimientos a base de eugenol como barreras anticorrosivas

Los aceites naturales representan una alternativa como inhibidores de corrosión más benignos para el medio ambiente que muchos de los inhibidores que tradicionalmente se han venido utilizando. Estos compuestos son adsorbidos fuertemente sobre superficies metálicas y limitan las reacciones de oxidación-reducción que ocasionan la corrosión¹. En el presente capítulo se investiga el uso de eugenol (2 metoxi-4-(2-propenil) fenol), extraído del clavo de olor, nuez moscada y canela como precursor para formar películas protectoras en la superficie de cobre por medio de la técnica de anclaje asistido por plasma frío de radiofrecuencia. Estudios previos en la literatura señalan el efecto inhibidor de este compuesto y otros aceites naturales frente a la corrosión². El estudio se llevó a cabo en la microcelda descrita en el Capítulo 3 en condiciones de electrolito estancado.

El estudio incluye la evaluación de la eficiencia de inhibición de recubrimientos de eugenol preparados en diferentes condiciones, i.e., con y sin desbastado manual, con y sin pretratamiento, así como variando el número de tratamientos con el aceite natural precursor. La película orgánica formada de eugenol fue caracterizada con Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS) y micrografías SEM de las superficies con el recubrimiento.

Los resultados fueron comparados en términos de la eficiencia de inhibición de los recubrimientos preparados por anclaje asistido por plasma con otros dos métodos de aplicación que incluyen el depósito directo de eugenol sobre el sustrato y la adición de eugenol en el medio corrosivo directamente.

La técnica de anclaje asistido por plasma constituye una herramienta valiosa de aplicación de recubrimientos orgánicos, debido a que los recubrimientos tienen propiedades protectoras deseables, tales como: a) un elevado nivel de entrecruzamiento en la matriz molecular mediante la formación de enlaces adyacentes entre moléculas, b) la existencia de ramificaciones entre cadenas laterales en una molécula de gran tamaño o polímero, c) una estabilidad química, térmica y mecánica elevadas y d) poca solubilidad^{3,4}. Las películas poliméricas sintetizadas por la técnica de plasma frío se emplean como recubrimientos pasivos, anticorrosivos⁵, antibacteriales y dispositivos fotoconductores, entre otros^{3,6}.

Las aplicaciones anteriores de la técnica de anclaje asistido por plasma requieren de la deposición de compuestos orgánicos e inorgánicos, que también modifican las propiedades químicas, bioquímicas, físicas y mecánicas de las superficies tratadas⁶ y han sido usadas para modificar sustratos metálicos, cerámicos, sobre papel y polietileno⁷.

6. Generación de plasma a baja presión

El plasma frío de baja presión ($P < 133$ mbar) resulta al aplicar un campo eléctrico elevado entre dos electrodos a alta frecuencia en presencia de un gas precursor que se ioniza y libera electrones. Los electrones en el gas son acelerados por el campo eléctrico de radiofrecuencia, ionizando el resto de las partículas en el gas por medio de colisiones entre los electrones y partículas neutras^{6,8}. El plasma modifica eficazmente las superficies, debido a tres efectos principalmente: a) microarenado, en el que la energía cinética de los iones bombardeados hacia la superficie extrae átomos y moléculas, eliminando cualquier impureza presente en la superficie, además produce un aumento de la rugosidad de la superficie,

fenómeno que es muy importante puesto que la rugosidad incrementa el número de enlaces químicos entre el recubrimiento y el sustrato⁶, b) reacciones químicas, en las que el gas ionizado reacciona con la superficie y c) radiación UV, en la que se rompen cadenas largas de compuestos de carbono. El arreglo típico de un reactor de plasma se ilustra en la Figura 6.1. Consiste básicamente en una cámara de reacción en cuyo interior se encuentran dos electrodos paralelos separados por una distancia pequeña, e.g., 4 cm, el sistema de plasma de radiofrecuencia es impulsado por una fuente de poder de radiofrecuencia, donde un electrodo está conectado a la fuente de poder y el otro a tierra. El plasma generado en la cámara de reacción se distribuye uniformemente en el interior del reactor permitiendo la polimerización de capas con un espesor del orden de 1 μm , las cuales poseen muy buena adherencia con la superficie.

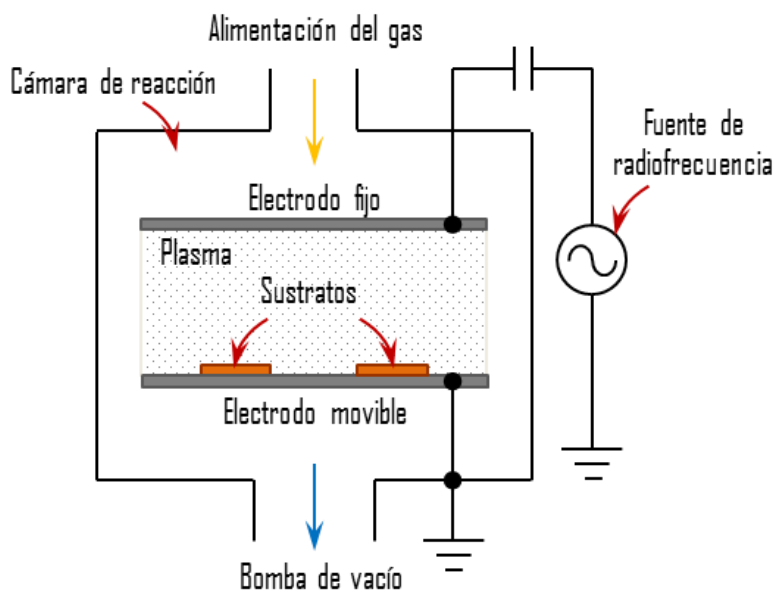


Figura 6.1 Configuración típica de reactores de plasma de platos paralelos con descargas de radiofrecuencia acoplado capacitivamente.

6.1 Recubrimientos a base de compuestos orgánicos

La Figura 6.2 muestra la estructura de la molécula de eugenol ($C_{10}H_{12}O_2$), la cual pertenece a la familia de los fenilpropanoides, es un líquido aceitoso que se extrae de aceites esenciales provenientes de plantas tales como: el clavo de olor (*Eugenia caryophyllata*) en mayor cantidad, pero también se encuentra en la nuez moscada, canela, albahaca y hojas de laurel. El eugenol es ligeramente soluble en agua y soluble en compuestos orgánicos, posee propiedades antibacteriales, antimicrobiales, insecticidas y anticorrosivas^{2,8}.

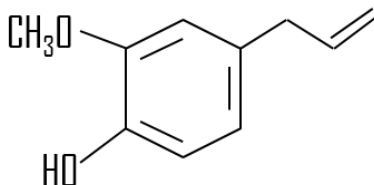


Figura 6.2. Estructura molecular del eugenol.

6.1.1 Fabricación de los recubrimientos a base de eugenol

6.1.1.1 Preparación de los sustratos de cobre

La preparación de los recubrimientos de eugenol se llevó a cabo en el laboratorio de Nanotecnología y de Biomateriales del Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingeniería (CUCEI). Los recubrimientos fueron preparados a partir de eugenol (SAFC grado alimenticio 98% de pureza, Sigma-Aldrich) como precursor. El eugenol fue depositado sobre láminas de cobre de 9 cm^2 (99.9% de pureza, calibre 34, 110 ASTM B-152) por medio de centrifugación y plasma frío de radiofrecuencia.

Los recubrimientos fueron preparados sobre láminas de cobre con y sin desbastado manual. Es importante mencionar que los sustratos fueron pulidos previamente antes de ser sometidos a un procedimiento de limpieza. El pulido de las superficies metálicas se realizó con papel lija de carburo de silicio (SiC) de diferentes tamaños de grano (600 a 2000 partículas abrasivas/pulgada), seguido de un desbastado con alúmina en polvo ($<0.5\ \mu\text{m}$) con el que se obtuvo un acabado espejo.

Antes de la deposición de la película, los sustratos fueron sometidos a un procedimiento de limpieza riguroso para eliminar cualquier residuo en la superficie que pudiese actuar como interferencia para el recubrimiento. El proceso de limpieza consistió en lavar con jabón diluido en agua destilada y una esponja suave ambas caras de las láminas y posteriormente se les enjuagó con agua. Después, las láminas fueron lavadas con una solución de Benzalcox (jabón de uso exclusivo de laboratorio) con una concentración 1:10 y se enjuagaron nuevamente con agua destilada. Al finalizar el procedimiento de lavado, todas las muestras fueron sumergidas en agua destilada separando cada lámina con un portaobjetos y se realizó una limpieza con ultrasonido (marca Branson modelo 5510) durante 15 minutos a 28°C . Una vez terminado el tiempo de limpieza con el ultrasonido, las muestras fueron enjuagadas con agua destilada y etanol. El procedimiento se repitió dos veces, con agua y etanol. Al finalizar, los sustratos fueron secados a temperatura ambiente sobre una cama de toallas Kimwipes (marca Kimberly Clark). Los sustratos secos fueron introducidos en una estufa (modelo DHG-9145A Drying Oven) a 40°C durante 30 minutos por cada lado de la lámina con el fin de remover el etanol remanente. Por último, los sustratos fueron almacenados en un tupperware (previamente desinfectado con propanol) sobre una cama de toallas.

6.1.1.2 Condiciones de operación para el reactor de plasma

Los recubrimientos fueron preparados en un reactor de plasma de platos paralelos de descargas incandescentes de radio frecuencia (40 kHz), acoplado capacitivamente que opera a baja presión (modelo Femto, marca Diener electronic). Antes de realizar los recubrimientos, el reactor (Figura 6.1) se limpió para eliminar polvo y cualquier precursor que pudiese actuar como interferente. El procedimiento de limpieza consistió en usar propanol para limpiar la cámara de reacción (sin tocar el electrodo superior) y la base móvil del reactor (electrodo), después se dejó secar completamente a temperatura ambiente. Una vez seco, se introdujo el electrodo móvil al reactor y se aplicó vacío para cerrar la compuerta del reactor, inmediatamente se llenó la cámara de reacción con oxígeno (grado 2.6, 99.6% de pureza, Praxair) a una presión de 200 mTorr, el reactor se operó a una potencia de 100 W y un tiempo de 10 minutos para efectuar la limpieza con un plasma de O₂.

En la Figura 6.3, se muestra un diagrama esquemático del procedimiento empleado para la fabricación de los recubrimientos a base de eugenol, donde se usaron sustratos con y sin desbastado manual. Además, se fabricaron recubrimientos con y sin pretratamiento. El pretratamiento de los sustratos se llevó a cabo con la finalidad de determinar si existe un efecto en la superficie que favorezca una mejor adherencia de la película de eugenol. También, se aplicó diferente número de depósitos de eugenol (1 a 3) sobre la superficie metálica para determinar si existe una diferencia significativa entre el número de recubrimientos aplicados y la eficiencia de inhibición.

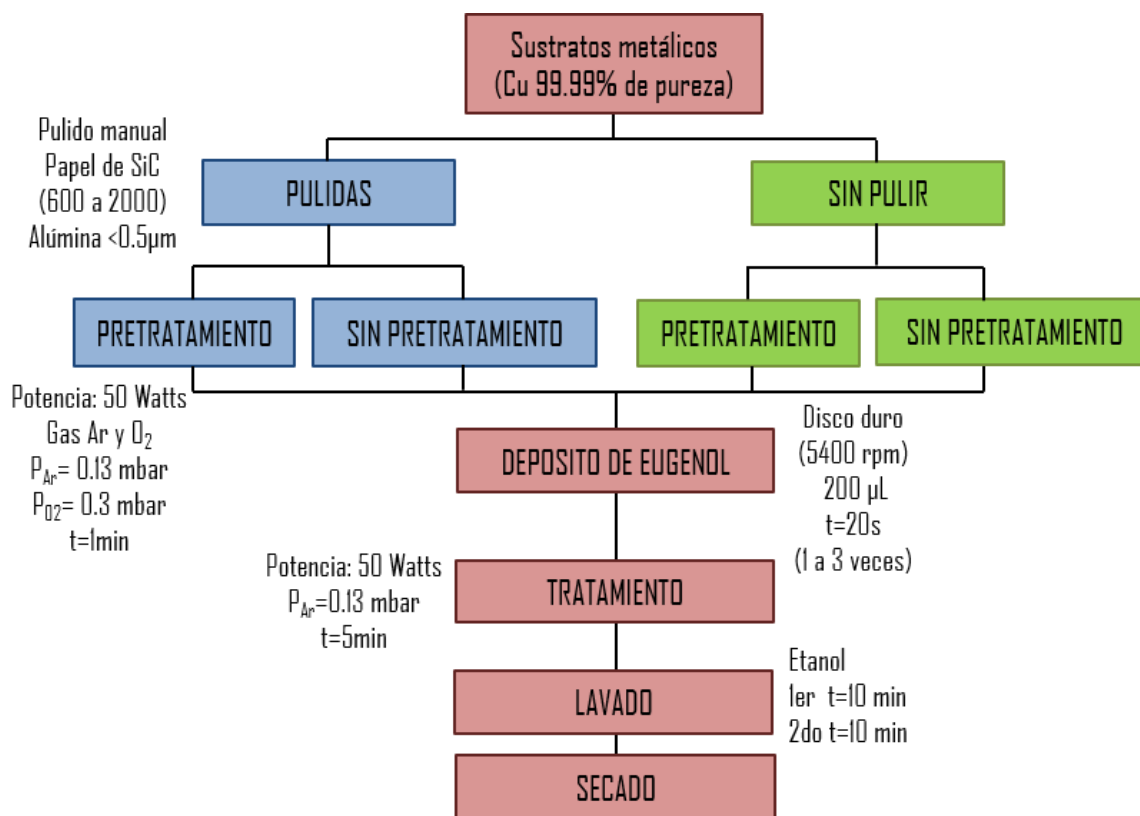


Figura 6.3. Diagrama para la preparación de los recubrimientos a base de eugenol.

Las condiciones experimentales en el reactor para realizar el pretratamiento de las muestras fueron las siguientes: una potencia de 50 W, presión de 0.13 mbar por 1 minuto en una atmósfera de argón y cuando la presión del reactor llegó a 0.3 mbar se abrió la válvula del oxígeno por 1 minuto.

El depósito de eugenol sobre la superficie metálica se realizó empleando la técnica de recubrimiento centrífugo, que permite obtener una capa delgada de eugenol sobre la superficie del sustrato. El procedimiento empleado consistió en fijar con una cinta adhesiva el sustrato sobre la base giratoria de un disco duro y donde se agregaron directamente 200 µL de eugenol con una micropipeta, el disco duro gira a 5400 RPM durante 20 s para distribuir el precursor en toda la superficie.

El tratamiento de los sustratos (con y sin pretratamiento) consistió en emplear una atmósfera de argón (grado 4.8, 99.98% de pureza, Praxair) dentro de la cámara de reacción del reactor de plasma a una potencia de 50 W, presión de 100 mTorr por 5 min. Se usó un plasma de argón porque no reacciona químicamente, ni tampoco genera productos de reacción, ni radicales.

Una vez terminada la reacción, cada sustrato fue lavado dos veces, sumergiendo estos en etanol durante 10 min, este procedimiento se llevó a cabo para eliminar cualquier residuo de eugenol que no haya reaccionado. Debe tenerse un cuidado especial de que la superficie tratada quede hacia arriba durante los lavados, así como la manipulación de los sustratos tratados, que debe hacerse con pinzas de laboratorio para evitar dañar el recubrimiento. Por último, los sustratos con el recubrimiento aplicado fueron secados a temperatura ambiente sobre una capa de papel y después almacenados en bolsas de plástico, lo cual evitó su contaminación y facilitó su transporte.

6.2 Preparación de sustratos con depósito directo de eugenol

Al igual que en el caso anterior se emplearon láminas de cobre (99.9% de pureza, marca La paloma Compañía de metales S. A. de C. V.) de 9 cm² con y sin desbastado manual (99.5% de pureza, marca GoodFellow). El desbastado manual se llevó a cabo con papel de lija de SiC con grano de 600 a 2000 partículas abrasivas/pulgada. Las láminas se limpiaron con etanol para eliminar los residuos de grasa o rebabas provenientes del desbastado. Una vez limpias, se les agregó una gota de eugenol (20 µL), distribuyéndose a lo largo de la superficie, después se dejó secar la lámina completamente (por un período de 1 hora) a temperatura ambiente. Se usaron medios de HCl 0.1 M (marca PANREAC al 37% de pureza y

una densidad de 1.19 g/mL) como medio electrolítico para las pruebas de corrosión. Para comparar el efecto inhibitor se utilizó como blanco una lámina de cobre no recubierta con eugenol.

6.3 Preparación de soluciones con adición de eugenol en el medio corrosivo

El eugenol antes de ser usado para preparar los medios fue disuelto en propanol (99.9% de pureza, Marca Fulka Analytical). De esta disolución se tomaron 100 ppm y se añadieron a una disolución de HCl 0.1 M. Para comparar el efecto de inhibición del eugenol se empleó una disolución de HCl 0.1 M como blanco. Como electrodos de trabajo se usaron superficies de cobre (99.5% de pureza, marca GoodFellow) con y sin desbastado manual.

6.4 Análisis superficial de las películas de eugenol por XPS

El análisis superficial de los recubrimientos con eugenol se llevó a cabo en el Laboratorio de espectroscopias electrónicas del Centro de Nanociencias y Nanotecnologías (CNyN) de la Universidad Nacional Autónoma de México campus Ensenada, B. C. se utilizó un equipo de XPS Riber LDM-32, cuya cámara de análisis está equipada con un analizador de electrones cilíndrico de retardo de imagen MAC-3, de CAMECA. Los datos de XPS fueron recolectados usando una línea de rayos X (1486.6 eV) no monocromática Al K α a 12 kV y 30 mA. La escala de energía fue calibrada previamente empleando como referencia la energía de enlace para Cu 2p 3/2 a 932.67 eV y Ag 3d 5/2 a 368.26 eV con una resolución de energía de 1.1 eV. Los recubrimientos con eugenol fueron colocados en un portamuestra empleando

para su sujeción cinta conductora de doble cara de carbono y después fueron introducidos en la primera cámara del equipo hasta alcanzar las condiciones de ultravacío ($>10^{-8}$ Torr) antes de ser transferidas a la cámara de análisis. Inicialmente, se practicó un análisis a baja resolución (sondeo) de la muestra de 0 a 1400 eV con un tamaño de paso de 1 eV, para determinar los elementos presentes en la muestra.

6.5 Evaluación de la corrosión

- **Condiciones de la polarización potenciodinámica**

Independientemente del método de preparación de los recubrimientos a base de eugenol, se evaluó la eficiencia de inhibición mediante pruebas de polarización potenciodinámica similares, aplicando un barrido de potencial de ± 250 mV con respecto al potencial de circuito abierto (OCP), a una velocidad de barrido de 0.005 V/s y un tiempo de estabilización de 10 minutos del OCP. El análisis de los datos experimentales se hizo empleando una herramienta del software OriginPro 8.5, con la cual se determinó la velocidad de corrosión (V_{corr}) a partir del trazado de las pendientes de Tafel, las cuales se trazaron a sobrepotenciales mayores de ± 120 mV. Todas las pruebas se llevaron a cabo empleando el arreglo experimental descrito en el Capítulo 3 y se estudiaron diferentes zonas de los recubrimientos escogidas de manera aleatoria.

6.6 Resultados y discusión

6.6.1 XPS de los recubrimientos

La caracterización de los recubrimientos a base de eugenol depositados con la técnica de anclaje asistido por plasma, se llevó a cabo por medio de espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS). La técnica de XPS consiste en irradiar con un haz de rayos-X (de aproximadamente 1 keV de energía) la superficie de la muestra, provocando la fotoemisión de electrones pertenecientes a los niveles más profundos (que no participan en el enlace químico) y a los niveles de valencia (que permiten la formación de enlaces) de los átomos en la superficie (en un intervalo de 5 a 10 nm de profundidad), midiendo el número de electrones emitidos y su energía cinética respectiva, obteniéndose un espectro de fotoelectrones; el cual es un gráfico x-y, en la abscisa se ubica la intensidad y en la ordenada la energía cinética o de enlace. Una de las características más relevantes de la técnica es que permite diferenciar distintos estados de oxidación de los átomos presentes en la muestra.

En la Figura 6.4 se presenta un espectro de una placa de cobre con y sin recubrimiento, con y sin pretratamiento y diferente número de depósitos de eugenol. En este espectro de baja resolución se identifican los elementos constituyentes del recubrimiento por medio de la energía de enlace⁹. Es una prueba cualitativa que permite analizar capas no mayores de 3 nm¹⁰ para compuestos como H₂O o que poseen en su estructura enlaces C-C y OH⁻.

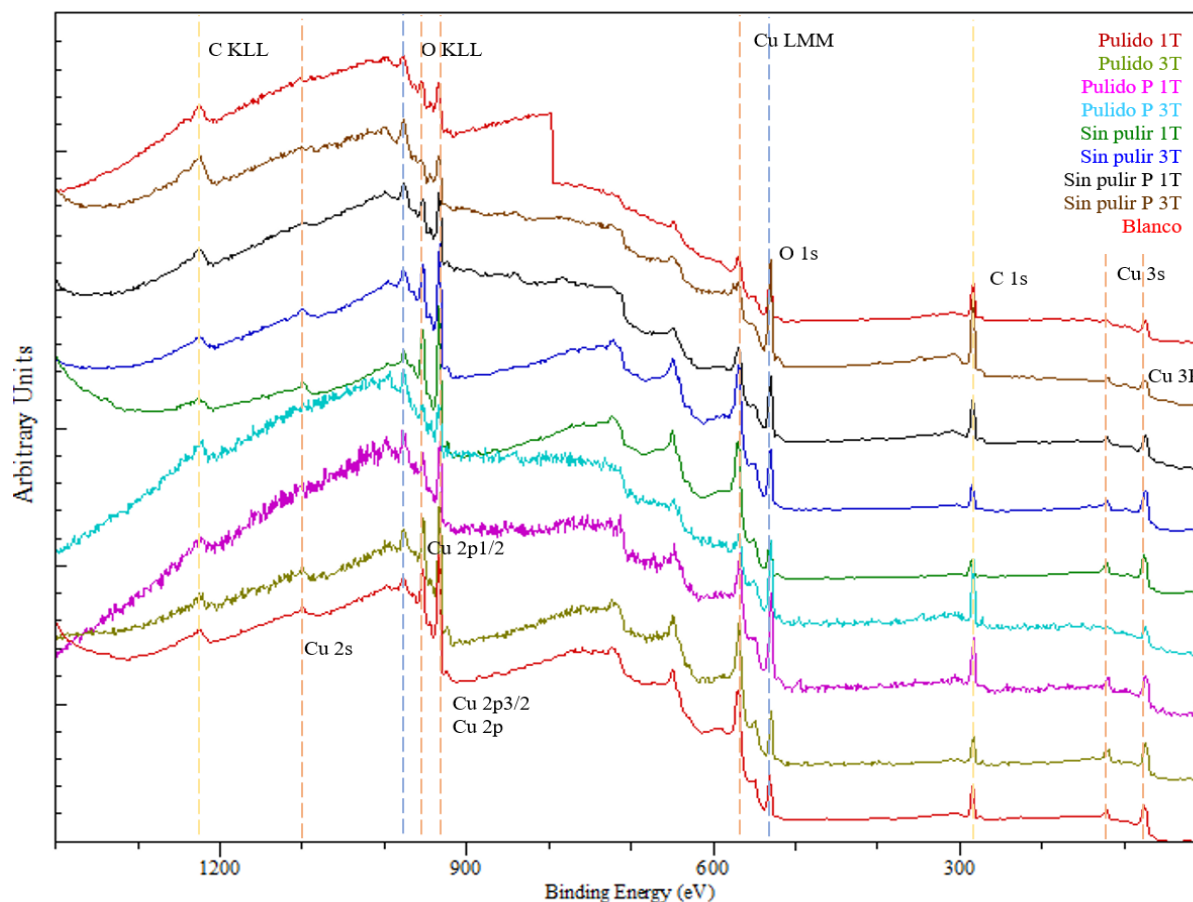


Figura 6.4. Espectro a baja resolución para Cu con y sin recubrimiento, con y sin pretratamiento y diferente número de depósitos de eugenol.

Una vez examinadas las muestras en el modo de baja resolución, se procedió a practicar un análisis de alta resolución de los picos predominantes del sondeo, los cuales fueron: Cu 2p 3/2 (970 a 923 eV), O 1s (541 a 523 eV) y C 1s (296 a 279 eV) con un tamaño de paso de 0.2 eV. El análisis de los espectros a alta resolución se hizo mediante el ajuste de los componentes de cada región, correspondiente a Cu 2p 3/2, O 1s y C 1s, cuyos parámetros de la energía de enlace de cada componente se encuentran reportados en la Tabla 6.1¹¹⁻¹⁴.

Tabla 6.1. Energía de enlace de los diferentes componentes.

ELEMENTO	COMPONENTE	ENERGÍA DE ENLACE (eV)
Cu 2p 3/2	Cu ⁰	932.5 ± 0.15
	Cu ₂ O	932.5 ± 0.2
	CuO	933.8 ± 0.2
	Cu(OH) ₂	934.4 ± 0.2
	CuCO ₃	935.0
O 1s	Cu ₂ O	530.5 ± 0.2
	CuO	529.6 ± 0.15
	Cu(OH) ₂	530.9 ± 0.2
	C-O _{orgánico}	531.3 ± 0.2
	H ₂ O	533.3 ± 0.2
	CuCO ₃	531.5
C 1s	C-C	284.8
	C-O-C	~286
	O-C=O	288.5
	C-Carbonatos	288.5 - 291.5

La sustracción de la línea base para el ajuste de los componentes se hizo de acuerdo al método de Shirley y se corrigió la carga empleando como referencia el carbono (284.8 eV)⁹. La cuantificación de cada uno de los componentes se llevó a cabo empleando los factores de sensibilidad (R. S. F.) establecidos por el software XPS Casa¹⁵, siendo 15.0634 para Cu 2p 3/2, 2.93 para O 1s y 1 para C 1s. Para facilitar la discusión de los resultados, las muestras fueron renombradas empleando las claves que aparecen en la Tabla 6.2.

Tabla 6.2. Claves asignadas a los diferentes recubrimientos a base de eugenol preparados y sometidos a análisis por XPS.

MUESTRA (lámina de Cu)	CLAVE
Lámina de Cu sólo con el procedimiento de limpieza	Blanco
Pulida 1 depósito de eugenol y tratamiento con plasma de argón (Ar)	Pulida 1T
Pulida 3 depósitos de eugenol y tratamiento con plasma de Ar	Pulida 3T
Pulida con pretratado y 1 depósito de eugenol y tratamiento con plasma de Ar	Pulida P 1T
Pulida con pretratado y 3 depósitos de eugenol y tratamiento con plasma de Ar	Pulida P 3T
Sin pulir 1 depósito de eugenol y tratamiento con plasma de Ar	Sin pulir 1T
Sin pulir 3 depósitos de eugenol y tratamiento con plasma de Ar	Sin pulir 3T
Sin pulir con pretratado y 1 depósito de eugenol y tratamiento con plasma de Ar	Sin pulir P 1T
Sin pulir con pretratado y 3 depósitos de eugenol y tratamiento con plasma de Ar	Sin pulir P 3T

En el Apéndice VI se muestran los espectros obtenidos a alta resolución de las muestras, los cuales son utilizados para cuantificar cada uno de los compuestos presentes en los recubrimientos. Ya que en todos los espectros se observaron los mismos componentes, a continuación sólo se discutirán los resultados más representativos.

El espectro mostrado en la Figura 6.5, corresponde a una muestra de Cu sin recubrimiento (blanco), aparecen los óxidos de cobre característicos del cobre expuesto al medio ambiente (Figura 6.5 a), tales como: óxido cúprico (CuO), óxido cuproso (Cu_2O) e hidróxido cúprico ($\text{Cu}(\text{OH})_2$), carbonato de cobre (CuCO_3), así como de cobre metálico (Cu^0). Sin embargo, los picos que predominan son los de Cu^0 y $\text{Cu}(\text{OH})_2$, debido a su mayor abundancia en la superficie. Para el caso del espectro del O 1s (Figura 6.5 b) se asocia a óxidos de cobre en la superficie (CuO , Cu_2O , $\text{Cu}(\text{OH})_2$), así como la presencia de H_2O del ambiente. En cuanto al espectro de carbono (Figura 6.5 c), se observaron los picos asociados a la contaminación

ambiental^{16,17} (CO₂) y la presencia de CuCO₃ (288.96 eV), el cual se forma al estar el cobre expuesto a la humedad del ambiente y la contaminación.

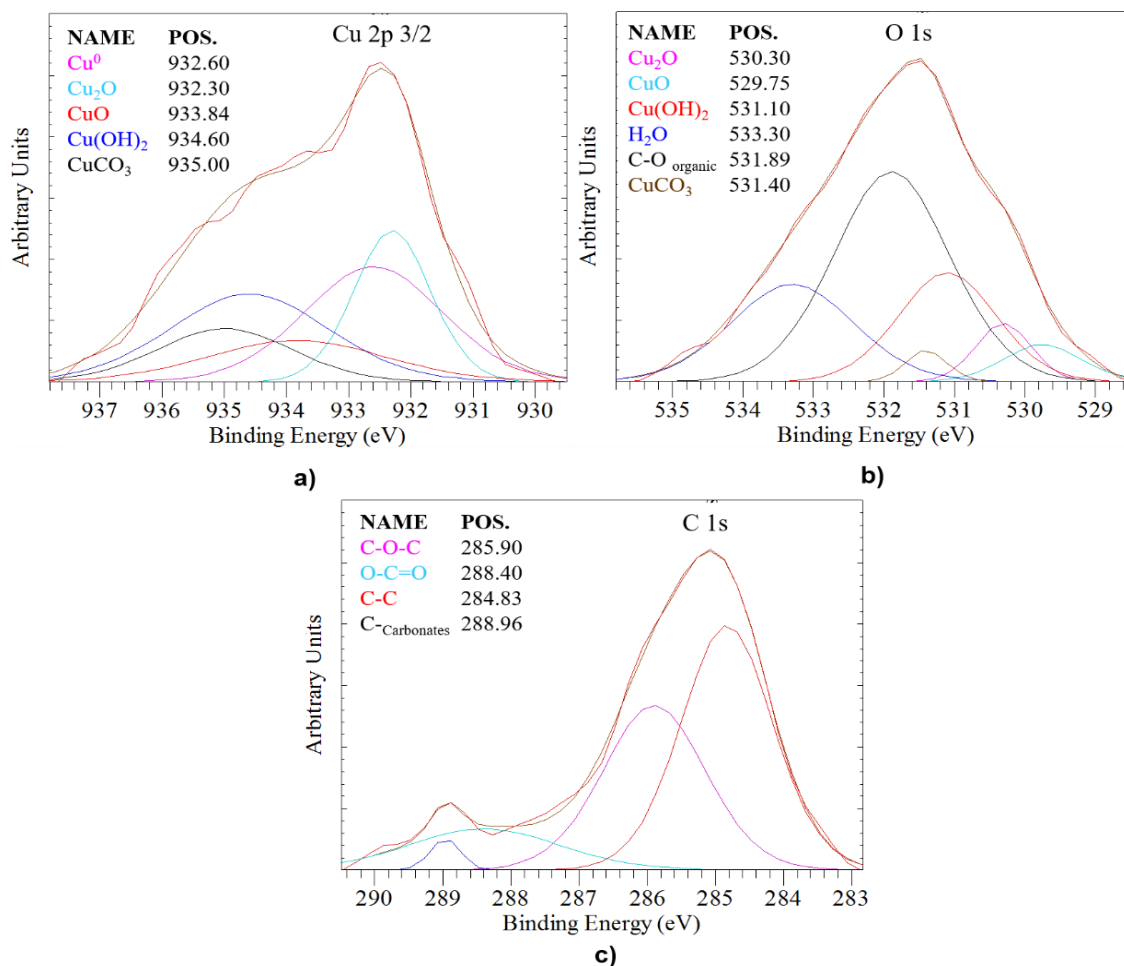


Figura 6.5. Espectro del blanco donde: **a)** Cu 2p 3/2, **b)** O 1s y **c)** C 1s.

El efecto provocado por el tratamiento con eugenol, puede apreciarse comparando el blanco con el recubrimiento sin pulir 1T (Figura 6.6). La presencia del recubrimiento disminuye la señal del cobre metálico (932.60 eV) y también la de otros componentes, por ejemplo, CuO, Cu(OH)₂ y CuCO₃, (Figura 6.6 a). El mismo efecto es observado para el espectro O 1s (Figura 6.6 b), que también muestra una disminución de las señales generadas por los diferentes componentes presentes.

Para el caso del pico correspondiente al H₂O (533.5 eV), la disminución de su señal sugiere una menor cantidad de agua en las muestras tratadas. También, hay un incremento en el pico correspondiente a C-O-C (285.90 eV), asociado a la molécula de eugenol en la superficie (Figura 6.6 c).

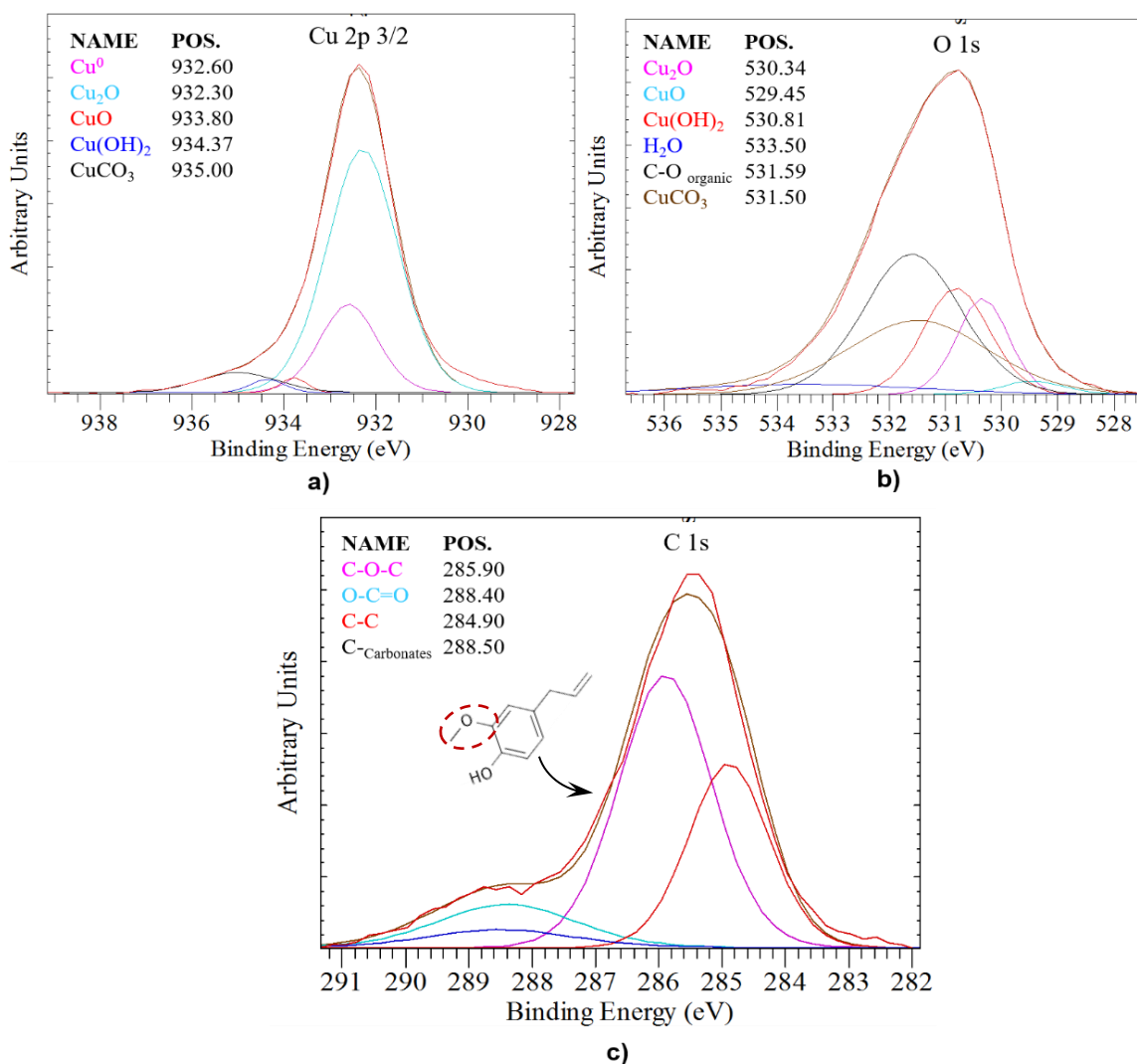


Figura 6.6. Espectro de la muestra de Cu sin pulir 1T: **a)** Cu 2p 3/2, **b)** O 1s y **c)** C 1s.

Con el fin de valorar el efecto del pretratamiento de la superficie se compararon los espectros de alta resolución de las muestras sin pulir 1T y P 1T (Figura 6.7). En el

espectro para Cu 2p 3/2 (Figura 6.7 a) la muestra con un pretratamiento muestra una señal de Cu⁰ (932.65 eV) más intensa y la disminución de los demás componentes (CuO, CuO₂ y CuCO₃), provocado tanto por la remoción de los óxidos de la superficie como por el anclaje de la molécula de eugenol. En la Figura 6.7 c, se aprecia un incremento de la señal asociada a la molécula de eugenol en la superficie (C-O-C en 285.9 eV). Una indicación que el pretratamiento contribuye favorablemente al anclaje del eugenol sobre la misma.

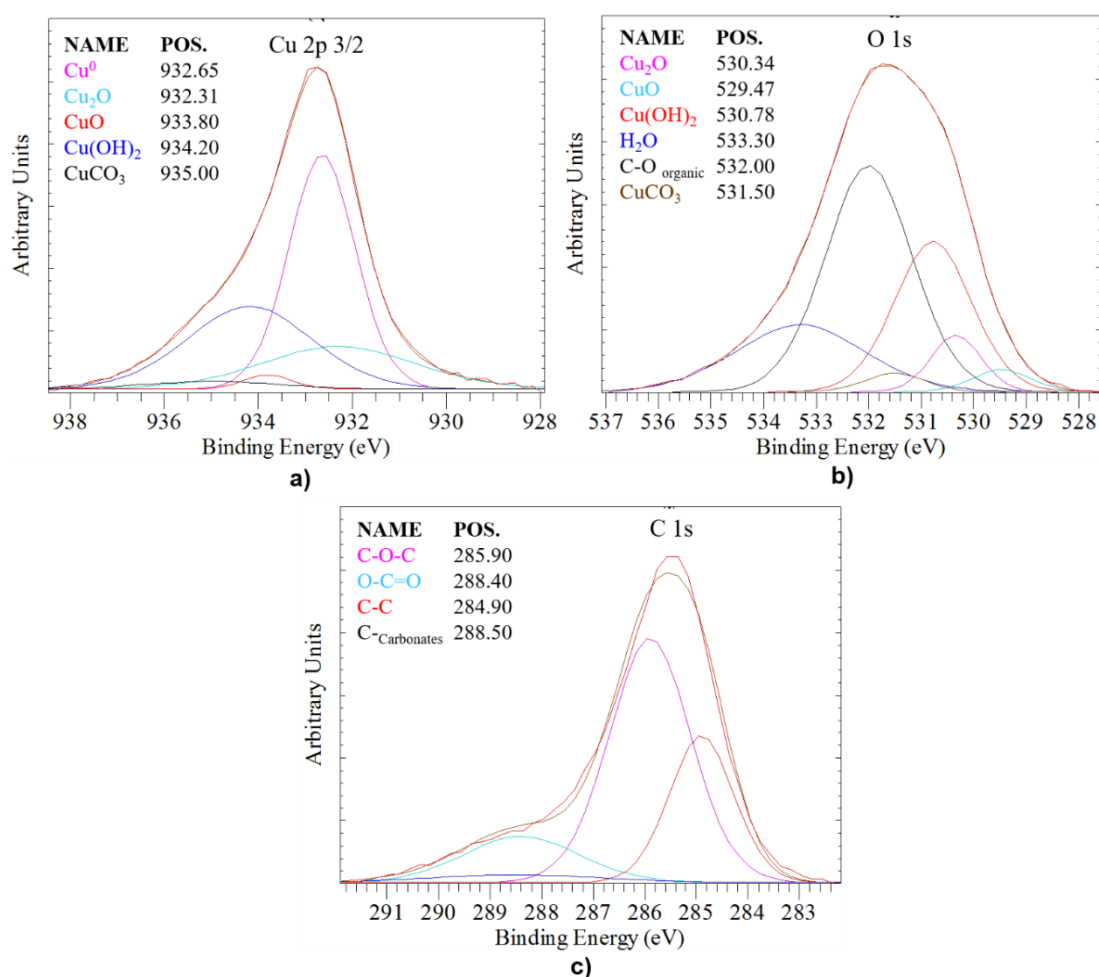


Figura 6.7. Espectro de la muestra de Cu sin pulir P 1T: **a)** Cu 2p 3/2, **b)** O 1s y **c)** C 1s.

Con el objetivo de dilucidar aún más los efectos ocasionados por las diferentes condiciones de procesamiento empleadas en la producción de los recubrimientos, se hicieron las cuantificaciones totales para Cu 2p 3/2, O 1s y C 1s.

6.6.1.1 Efecto de usar una superficie con y sin pulir en el recubrimiento

Al comparar los resultados obtenidos de la cuantificación para el blanco y los recubrimientos realizados sobre una superficie con y sin pulir (Figura 6.8), se observó que el espectro de Cu 2p 3/2 presentó una disminución del % del cobre atómico total (asociado a Cu^0 , CuO , Cu_2O , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuCO_3), siendo esta reducción de 5.3% (blanco) a 4.2% y 3.7%, respectivamente. Este efecto fue más evidente para el recubrimiento realizado sobre una superficie sin pulir, lo cual indica un mejor anclaje del eugenol sobre la capa de óxidos previamente existentes en la superficie del sustrato, también se observa una disminución de la señal correspondiente al Cu 2p 3/2.

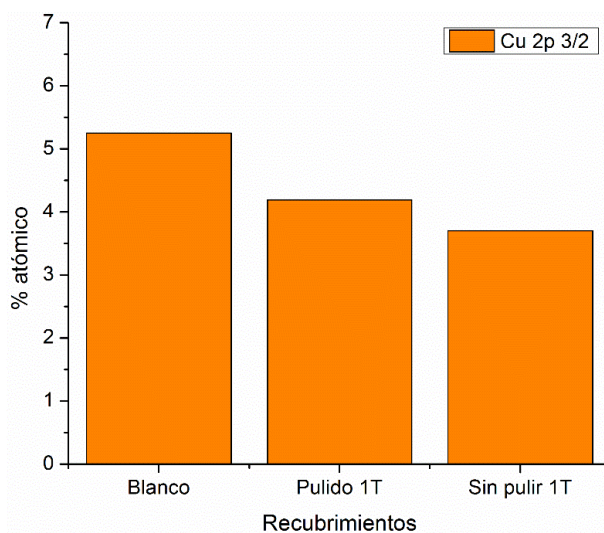


Figura 6.8. Cuantificación de cobre total en el espectro de Cu 2p 3/2 para las muestras: blanco, con y sin pulir 1T.

6.6.1.2 Efecto del pretratamiento

Como se mencionó previamente, se prepararon recubrimientos de eugenol sobre superficies con y sin pulido, a las cuales se les aplicó un pretratamiento antes de realizar el depósito del precursor (eugenol). A continuación, se muestran las cuantificaciones del cobre total obtenido del espectro Cu 2p 3/2, para los recubrimientos con y sin pulir pretratados.

- **Sustratos sin pulir con pretratamiento**

La aplicación de un pretratamiento sobre una superficie sin pulir disminuye la cantidad del cobre total (4.4 %), en comparación con el blanco (5.3 %), tal como se muestra en la Figura 6.9. Esta disminución está relacionada con la presencia de una película en la superficie que impide la detección de la señal de cobre.

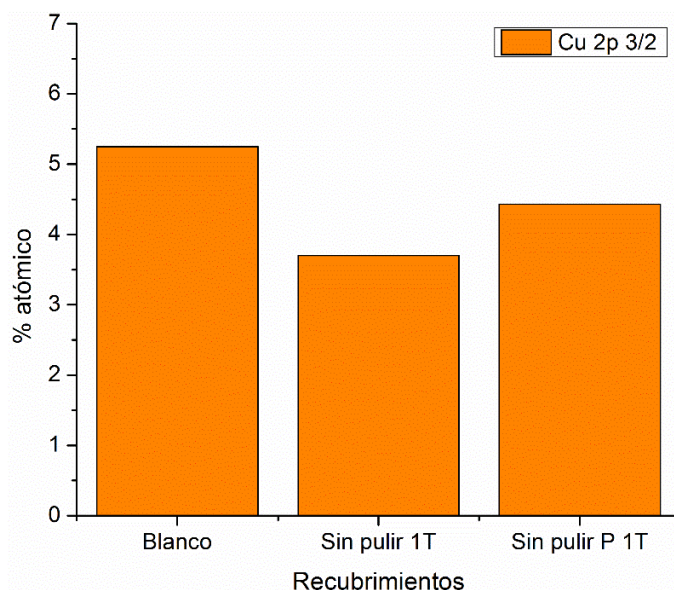


Figura 6.9. Cuantificación de cobre total en el espectro Cu 2p 3/2 de un recubrimiento sin pulir con pretratamiento.

Sin embargo, al comparar los resultados obtenidos de un sustrato sin pulir, con y sin pretratamiento, se observó que la cantidad de cobre total es mayor para la muestra pretratada que sin pretratamiento, siendo de 4.4% y 3.7%, respectivamente. Para dilucidar el efecto del pretratamiento sobre una superficie sin pulir se hizo uso de las cuantificaciones por componente de los espectros O 1s y C 1s (Figura 6.10 a y b, respectivamente).

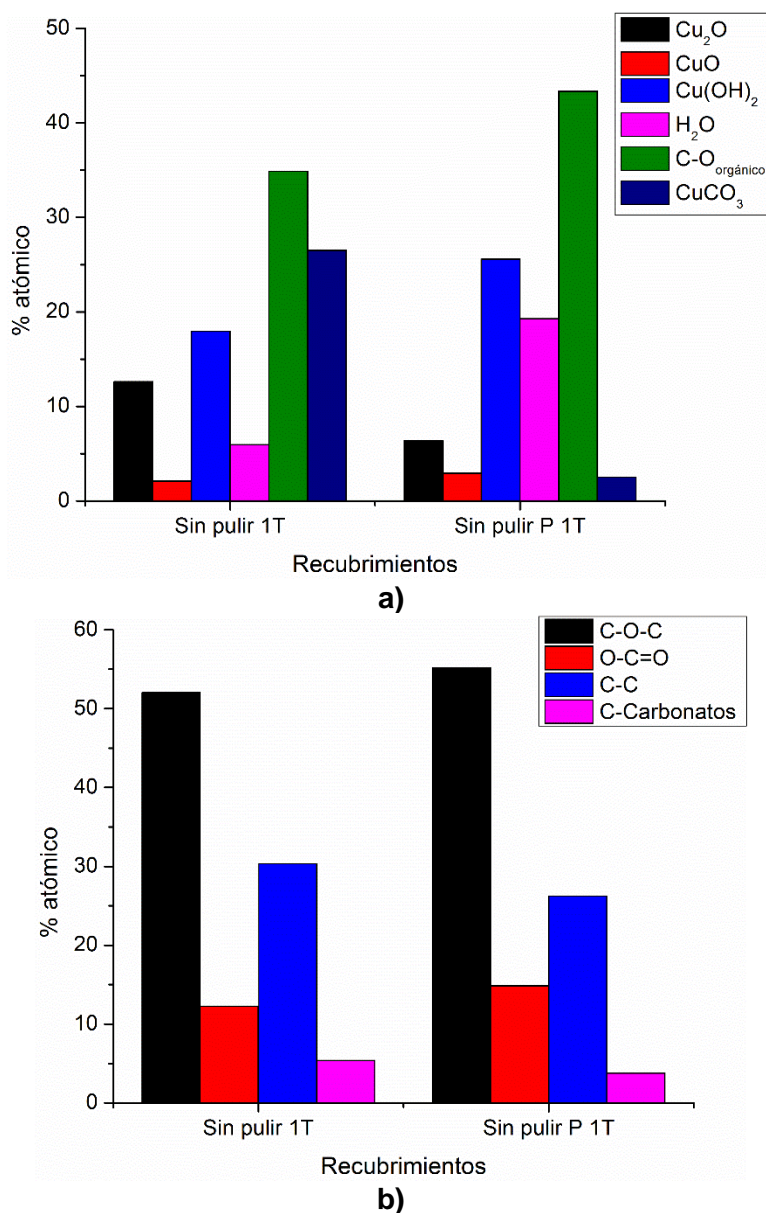


Figura 6.10. Cuantificación por componente de los espectros: **a)** O 1s y **b)** C 1s de los recubrimientos con y sin pretratamiento, sobre una superficie sin pulir y 1T.

Al comparar los recubrimientos realizados sobre un sustrato sin pulir, con y sin pretratamiento de la Figura 6.10, se encontró que el porcentaje atómico del componente C-O_{orgánico} (en el espectro O 1s, Figura 6.10 a) fue mayor para el recubrimiento pretratado (43.3%) que para el recubrimiento sin pretratamiento (34.9%). Además, la cuantificación del componente C-O-C (Figura 6.10 b), en las muestras con y sin pretratamiento fue de 55.2% y 52.0%, respectivamente. Los resultados anteriores, mostraron un aumento de los componentes asociados a la presencia de la molécula de eugenol (C-O_{orgánico} y C-O-C) en la superficie de la muestra pretratada, lo cual indica que el pretratamiento permite un mayor anclaje de las moléculas de eugenol sobre la capa de óxidos preexistentes del sustrato de cobre sin pulir, tal y como fue observado para otras muestras pretratadas.

- **Sustratos pulidos con pretratamiento**

La Figura 6.11, muestra como al realizar un pretratamiento sobre una superficie pulida se produce una disminución marcada de la cantidad de cobre total (3.9%) en la superficie en comparación con un recubrimiento sin pretratamiento (4.2%) y el blanco (5.3%). La disminución del porcentaje atómico del cobre total en una superficie pulida y pretratada, es indicativo de la existencia de una capa que impide detectar las señales de cobre.

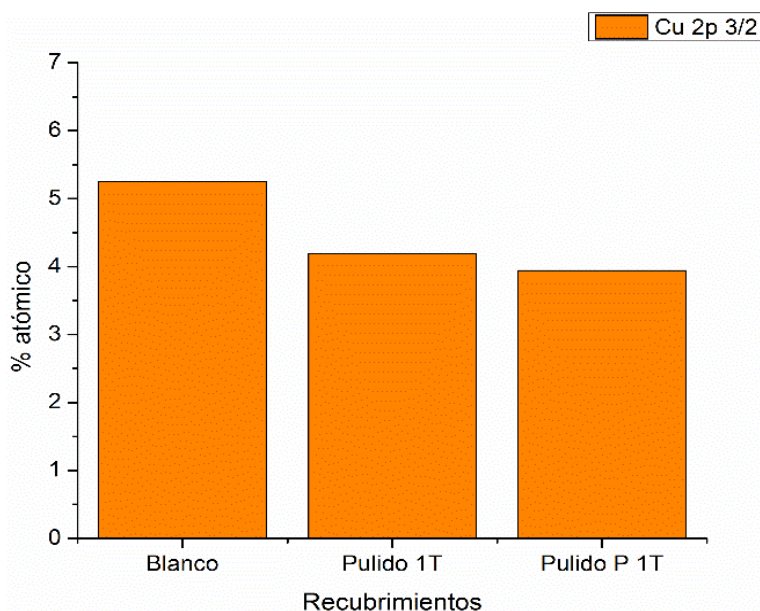


Figura 6.11. Cuantificación de cobre total en sustratos pulidos con y sin pretratamiento, sobre una superficie pulida y 1T.

Sin embargo, al realizar la cuantificación de cada uno de los componente detectados en el espectro de C 1s (Figura 6.12), se observó una disminución del componente C-O-C, el cual fue asociado a la presencia de la molécula de eugenol en la superficie metálica, debido a que el porcentaje atómico de C-O-C, presente en las muestras con y sin pretratameinto, fue mayor para la muestra sin pretratamiento (54.5%), que para la muestra pretratada (28.9%).

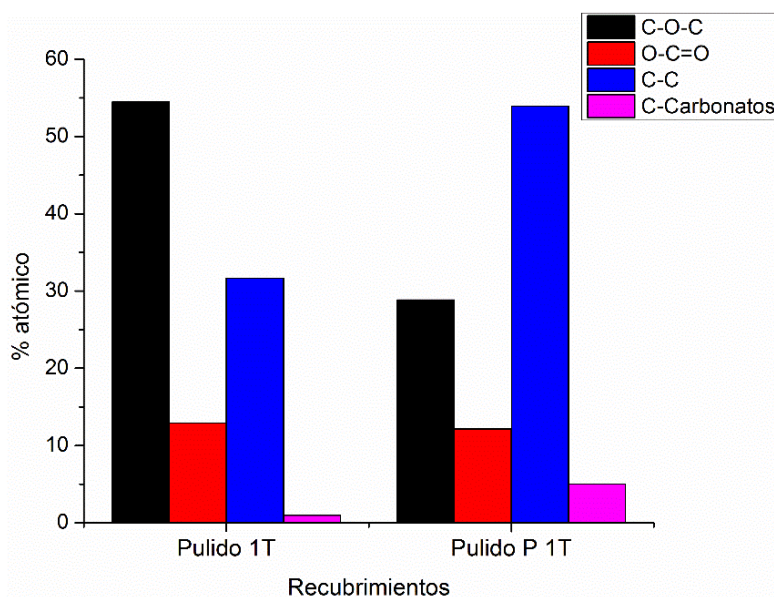


Figura 6.12. Cuantificación de los componentes en el espectro C 1s de los recubrimientos pulidos con y sin pretratamiento.

Los resultados anteriores demuestran que la presencia de un recubrimiento de naturaleza orgánica aparece sobre la muestra sin pulir y pretratada, puesto que sólo se detectó una cantidad de cobre total de 3.7% en comparación con las demás muestras. Este comportamiento podría en principio favorecer el proceso de inhibición del eugenol en las condiciones donde la muestra no ha sido pulida y posteriormente es pretratada.

6.6.1.3 Efecto del incremento de los depósitos de eugenol en la superficie

La valoración del efecto del número de depósitos de eugenol en los recubrimientos se hizo con base a los recubrimientos pretratados sin pulir, con 1 y 3 depósitos de eugenol. En la Figura 6.13, se observó que con un depósito de eugenol en la

superficie (muestra sin pulir P 1T) presenta una disminución de la cantidad de cobre total en comparación con el blanco, con una reducción de 5.3% a 4.4%. Sin embargo, al incrementar el número de depósitos (muestra sin pulir P 3T), se presenta un incremento en la cantidad de cobre total (6.53%). Los resultados anteriores sugieren que un incremento en el número de depósitos de eugenol no necesariamente mejora el anclaje de la molécula. Además, este efecto refuerza los resultados previos de que la superficie debe tener óxidos para poder anclar la molécula de eugenol mediante el plasma de argón.

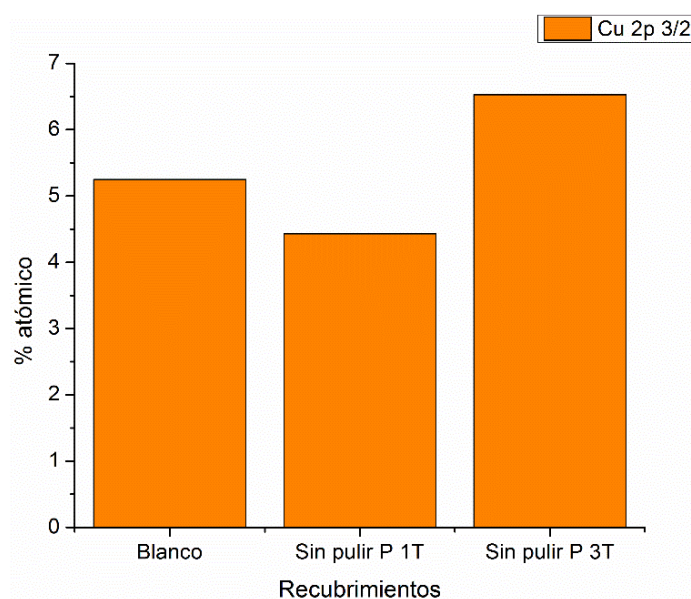


Figure 6.13. Cuantificación de Cu total en el espectro Cu 2p 3/2 de los recubrimientos realizados con 1 y 3 depósitos con eugenol.

Los resultados obtenidos por XPS, permitieron observar que posiblemente los recubrimientos realizados sobre una superficie sin pulir, pretratada y con un solo depósito de eugenol posee las mejores características como barrera anticorrosiva, debido a que se encontró la presencia de componentes que podrían estar asociados a un compuesto de naturaleza orgánica (eugenol), tales como: C-O-C y C-O_{orgánico}.

Es necesario reconocer que, aunque la técnica de XPS nos permitió realizar el análisis superficial de los recubrimientos y determinar las especies presentes en éstos, la técnica es limitada al tratarse de un análisis puntual de una profundidad de 5 nm y 10 nm. Para analizar en dimensiones mayores la capa de eugenol y su homogeneidad se utilizó la microscopía SEM.

6.6.2 SEM de las láminas con recubrimiento a base de eugenol

A continuación, se muestran una serie de micrografías obtenidas con el microscopio electrónico de barrido (SEM) marca TESCAN, modelo MIRA 3 LMU. Se usó una amplificación de 200 x, lo cual permitió visualizar la superficie recubierta con eugenol antes de ser expuesta al medio de HCl 0.1 M.

En la Figura 6.14 se muestran las micrografías correspondientes a los recubrimientos preparados sobre una superficie pulida, con pretratamiento y diferente número de depósitos de eugenol en la superficie. En la micrografía de la lámina de Cu sin recubrimiento (Figura 6.14 a) aún se logran observar las líneas de pulido en la superficie, las cuales se desvanecen con la aplicación de los recubrimientos de eugenol (Figuras 6.14 b-d).

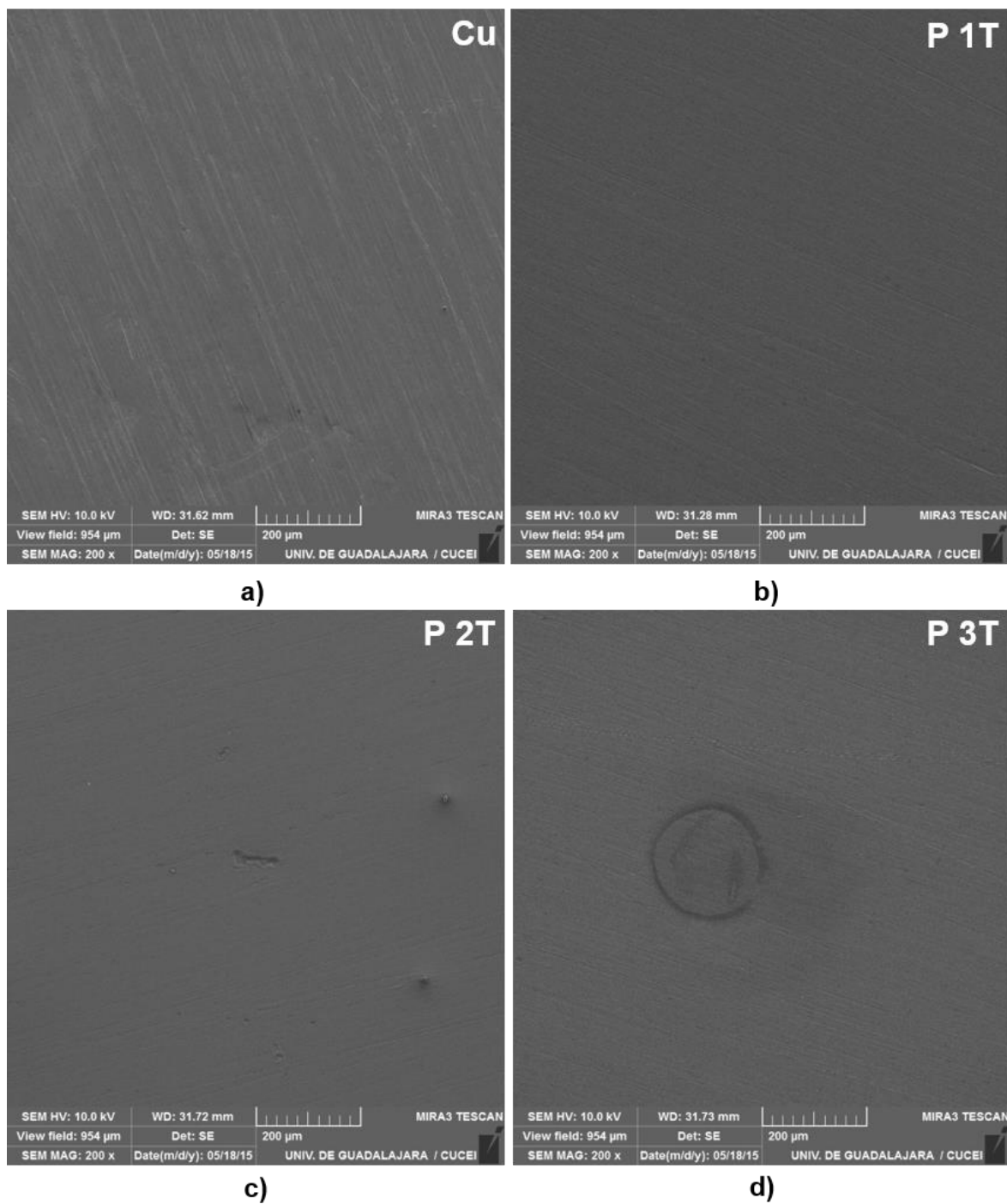


Figura 6.14. Micrografías para las láminas de Cu: **a)** sin recubrimiento, **b)** pulida P 1T, **c)** pulida P 2T y **d)** pulida P 3T.

En algunos de los recubrimientos preparados, independientemente de si la muestra fue pulida o no, se observó la aparición de “islas” en la superficie. Un ejemplo de este comportamiento aparece en la Figura 6.14 d. Para visualizar mejor estas islas, se obtuvieron micrografías SEM a mayor resolución. La Figura 6.15 muestra una micrografía donde claramente parece que las islas observadas corresponden a acumulaciones de eugenol en la superficie.

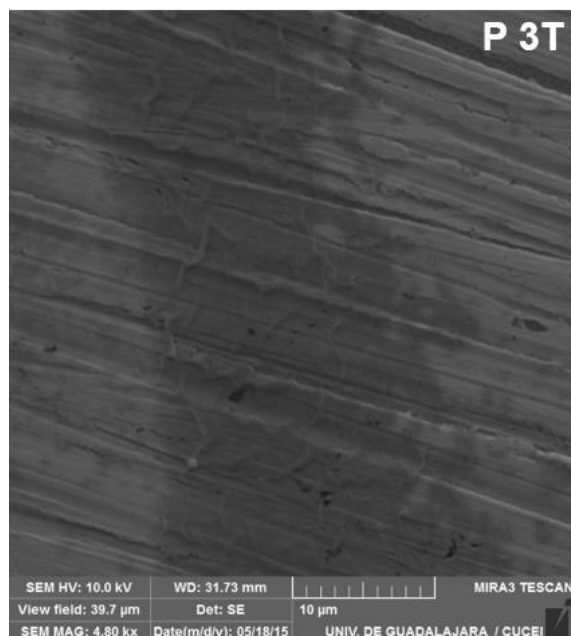


Figura 6.15. Micrografía de una lámina de Cu pulida, pretratada y con 3 depósitos de eugenol.

En las micrografías obtenidas sobre una superficie sin pulir y con 1 depósito de eugenol (Figura 6.16), también se observó la formación de “islas” (Figura 6.16 a). La presencia de “islas” en la superficie denotan una distribución no uniforme del recubrimiento (Figura 6.16 b).

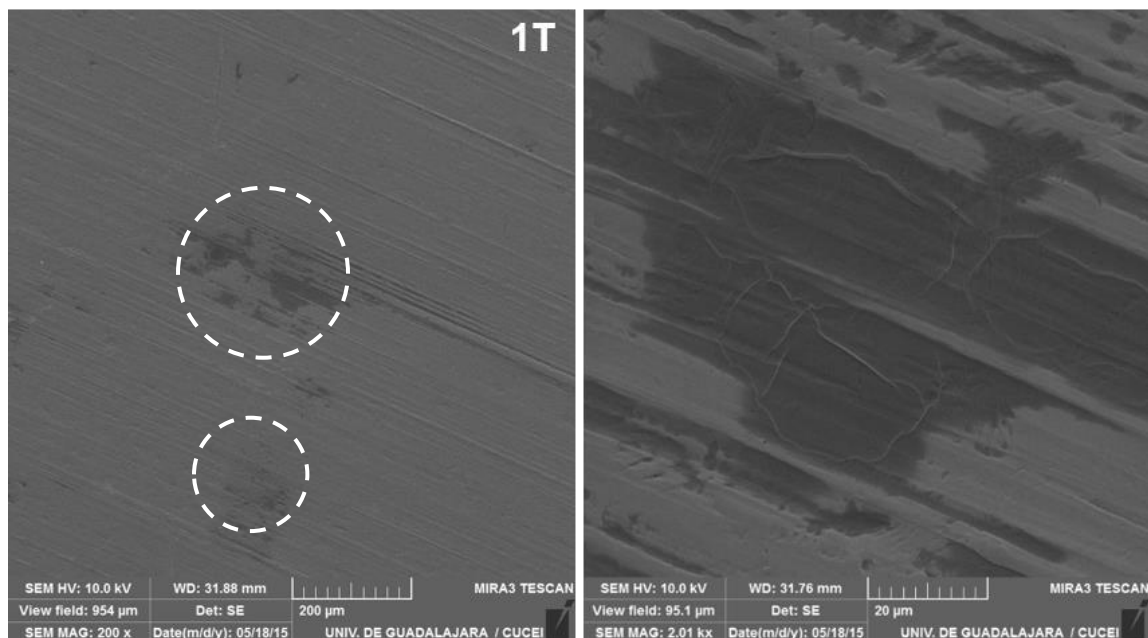


Figura 6.16. Micrografías para la lámina de Cu sin pulir y con 1 tratamiento con eugenol con un aumento de: **a)** 200 x y **b)** 2.01 kx.

Podemos concluir que el pretratamiento produce una cierta mejora en el recubrimiento, pero también, la presencia de zonas con mayor contenido de eugenol, indicando un recubrimiento irregular, hecho que puede repercutir negativamente en su comportamiento como película protectora contra la corrosión.

6.6.3 Evaluación de la corrosión

En esta sección se discuten los resultados de pruebas de corrosión obtenidos con la microcelda en condiciones de electrolito estancado. En los estudios de los recubrimientos después de adicionar eugenol al medio corrosivo y en condiciones de flujo de electrolito (3.5 mL/min) no se observó un efecto en la eficiencia de inhibición (por ejemplo: Figura 6.17). La falta de inhibición de los recubrimientos en

condiciones de flujo se especula es resultado de la remoción de la capa protectora de eugenol de la superficie. Al tiempo de que el flujo facilita la llegada de especies oxidantes (e.g. H^+ y Cl^-) que acrecientan la velocidad de corrosión. Por otra parte, los recubrimientos no son homogéneos y se prevé que existan zonas donde el metal es expuesto directamente al medio incrementando aún más la velocidad de corrosión.

En base a datos publicados en la literatura el eugenol se adsorbe físicamente en la superficie metálica (fuerzas electrostáticas) de acuerdo al estudio reportado por Chaieb *et al.*². Cuando el eugenol se añade al medio, el flujo en la punta de micropipeta (3.5 mL/min) impide que las moléculas de eugenol se adsorban en la superficie, permitiendo el ataque del medio (HCl 0.1 M), por lo tanto, la caracterización de las muestras con eugenol se hizo solo en condiciones de estancamiento.

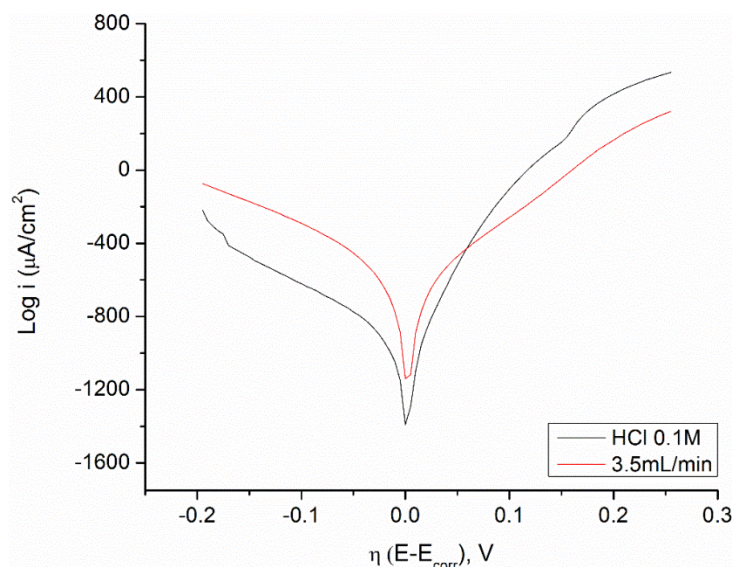


Figura 6.17. Curvas de polarización con y sin eugenol, a un flujo de 3.5 mL/min.

6.6.3.1 Recubrimientos a base de eugenol

La velocidad de corrosión y la eficiencia de inhibición del recubrimiento a base de eugenol de las láminas de cobre se hacen de acuerdo a las ecuaciones 2.8 y 2.9 mostradas en el Capítulo 2. El área del electrodo de trabajo es de $1.96 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ (punta de micropipeta 500 μm) y se consideraron los siguientes valores. La masa molar del cobre (63.54 g/mol), el número de electrones transferidos ($2 \text{ e}^-/\text{mol}$) y la densidad del cobre (8.96 g/cm^3). Para facilitar la discusión de los resultados se presentan en secciones, englobando en ellas, los recubrimientos en sustratos pulidos y sin pulir.

6.6.3.1.1 Recubrimientos pulidos

El análisis de los recubrimientos pulidos con y sin pretratamiento se llevó a cabo siguiendo el esquema presentado en la Figura 6.18 a. En total se evaluaron 6 puntos de cada sustrato para determinar si el recubrimiento presenta propiedades de barrera anticorrosiva. La separación entre cada punto es de 5000 μm . La lámina pulida con sólo el procedimiento de limpieza descrito en la sección 6.1.1.1, se emplea como blanco. La nomenclatura empleada para distinguir el tipo de muestra y facilitar la discusión de los resultados es como sigue. La letra P se utiliza para indicar sustratos con pretratamiento, el número indica las veces que se realizó el depósito de eugenol en la superficie del sustrato (1 a 3 veces) y T el tratamiento con plasma de argón.

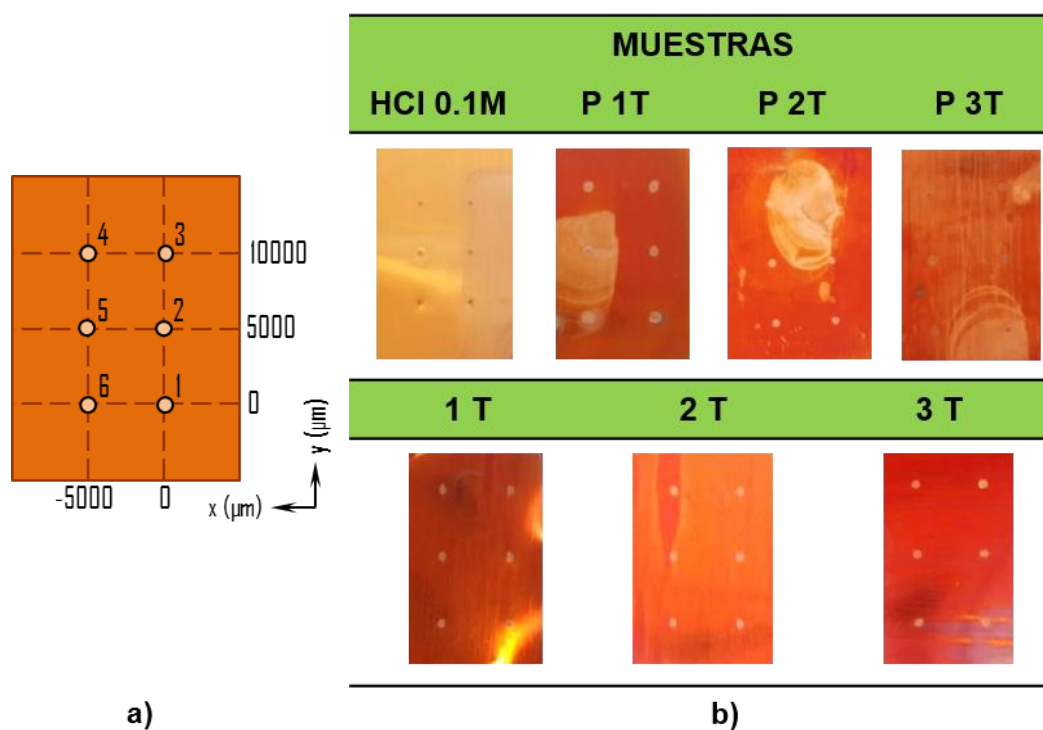


Figura 6.18. a) Esquema de la ruta seguida para las pruebas de polarización potenciodinámica y **b)** los diferentes sustratos pulidos que fueron evaluados.

La Figura 6.18 b muestra una serie de fotografías de los sustratos con una película de eugenol depositada en diferentes condiciones por medio de la técnica de anclaje asistido por plasma. Los puntos de color espaciados simétricamente corresponden a las marcas resultantes después de cada polarización de la superficie. Si se comparan los sustratos con respecto al blanco, se observa un oscurecimiento de la superficie con la aplicación de la película de eugenol, que se debe a la formación de una capa de óxido en la superficie mezclada con el eugenol. También se encontró que existe una variación entre los recubrimientos con y sin pretratamiento. Las muestras con pretratamiento presentan zonas con diferente tonalidad (grandes "islas"), que tiene que ver con la falta de recubrimiento. Mientras que los sustratos con sólo el tratamiento mostraron la formación de "vetas" de color rojizo intenso en la superficie.

En la Tabla 6.3, se reporta el valor promedio de las mediciones efectuadas en 6 puntos sobre los recubrimientos de la Figura 6.18 b. Los parámetros obtenidos de las curvas de polarización incluyen el potencial de corrosión (E_{corr}), densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), velocidad de corrosión (V_{corr}), pendiente de Tafel catódica (β_c), la pendiente de Tafel anódica (β_a) y la eficiencia de inhibición ($EI\%$).

Tabla 6.3. Parámetros de las láminas de Cu pulidas con recubrimiento a base de eugenol.

MUESTRA	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	V_{corr} (mm/año)	β_c (mV/década)	β_a (mV/década)	EI (%)
HCl 0.1 M	-147 ± 6	19.8 ± 4.9	0.23 ± 0.05	-335 ± 45	69 ± 3	-
P 1T	-165 ± 42	19.1 ± 6.7	0.22 ± 0.07	-185 ± 40	84 ± 47	4
P 2T	-136 ± 4	18.5 ± 2.6	0.20 ± 0.03	-313 ± 39	63 ± 4	7
P 3T	-141 ± 10	14.9 ± 1.7	0.17 ± 0.02	-282 ± 44	63 ± 8	25
1T	-120 ± 12	24.2 ± 8.5	0.28 ± 0.09	-297 ± 73	60 ± 6	-
2T	-132 ± 7	16.5 ± 1.9	0.19 ± 0.02	-272 ± 37	59 ± 7	17
3T	-128 ± 7	19.2 ± 4.1	0.22 ± 0.04	-278 ± 48	57 ± 5	3

Las muestras que solo poseen el tratamiento con el eugenol presentaron una eficiencia de inhibición menor que las muestras con pretratamiento. La máxima eficiencia de inhibición de corrosión alcanzada en las muestras sin pretratamiento fue de 17% (muestra 2T) y para las muestras pretratadas del 25%. Un aumento en el número de depósitos de eugenol en las muestras pretratadas incrementa la eficiencia de inhibición de acuerdo a los datos publicados en la Tabla 6.3. Las densidades de corriente de corrosión (i_{corr}) obtenida de los diferentes recubrimientos, no mostraron diferencias significativas en comparación con el blanco, los valores se encuentran en el mismo intervalo.

La eficiencia de inhibición baja resulta de la elevada heterogeneidad del recubrimiento y también porque el sustrato al ser pulido no presenta la capa de óxidos en la superficie, que favorece el anclado de la molécula de eugenol, como se dedujo de los resultados de XPS discutidos anteriormente.

6.6.3.1.2 Recubrimientos sin pulir

La Figura 6.19 muestra los recubrimientos preparados sobre sustratos de cobre sin desbastado manual, preparados bajo diferentes condiciones (con y sin pretratamiento, así como diferente número de depósitos de eugenol en la superficie). Visualmente, los recubrimientos con pretratamiento presentaron una coloración menos intensa que la obtenida en los recubrimientos con sólo el tratamiento. Los recubrimientos fabricados sin pretratamiento presentaron una tendencia marcada a formar “islas” en la superficie, por efectos de la tensión superficial. El pretratamiento modifica la superficie y contribuye en la preparación de un recubrimiento más homogéneo.

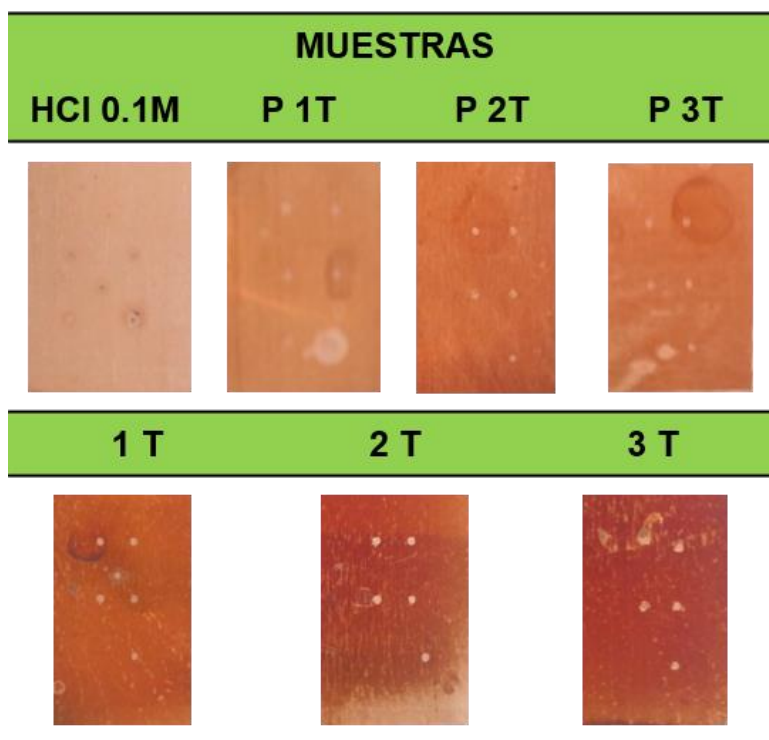


Figura 6.19. Sustratos de cobre sin devastado con y sin pretratamiento y diferente número de depósitos de eugenol.

La Tabla 6.4 resume los parámetros obtenidos de las polarizaciones de los recubrimientos obtenidos sin desbastado manual. Los resultados muestran que las eficiencias de inhibición de los recubrimientos fabricados sobre una superficie sin pulir son mayores que las obtenidas con una superficie pulida, donde la eficiencia de inhibición máxima alcanzada es del 25%. El incremento de la eficiencia se atribuye a que la molécula de eugenol se ancla a la superficie favorecido por la película de óxidos existentes en la superficie, lo cual en conjunto forma una barrera protectora anticorrosiva. La mayor eficiencia de inhibición medida para un recubrimiento sin pulir fue de 44%, que corresponde a un recubrimiento pretratado, con tres depósitos de eugenol. En cuanto a los sustratos que sólo poseen el tratamiento con eugenol, la máxima eficiencia de inhibición se obtiene para una muestra con un solo tratamiento, siendo esta del 43%. Sin embargo, el aumentar el

número de depósitos de eugenol conduce a una reducción de la eficiencia de inhibición.

Tabla 6.4. Parámetros de las láminas de Cu sin pulir con recubrimiento a base de eugenol.

MUESTRA	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	V_{corr} (mm/año)	β_c (mV/década)	β_a (mV/década)	EI (%)
HCl 0.1 M	-107 ± 45	21.3 ± 33.9	4.88 ± 0.40	-234 ± 74	87 ± 42	-
P 1T	-117 ± 6	14.3 ± 4.8	0.17 ± 0.04	-236 ± 22	59 ± 7	33
P 2T	-116 ± 3	19.4 ± 2.3	0.22 ± 0.02	-294 ± 37	62 ± 14	9
P 3T	-129 ± 7	11.9 ± 4.2	0.14 ± 0.04	-213 ± 37	54 ± 8	44
1T	-117 ± 9	12.1 ± 7.6	0.14 ± 0.07	-215 ± 40	54 ± 8	43
2T	-117 ± 16	18.7 ± 11.5	0.22 ± 0.12	-208 ± 58	54 ± 3	12
3T	-115 ± 12	25.8 ± 17.1	0.30 ± 0.17	-213 ± 50	58 ± 6	-

En términos generales, los sustratos pretratados tienen mayores eficiencias de inhibición que los sustratos que se fabrican con sólo el tratamiento de plasma de argón. La generación de óxidos superficiales incrementa las especies oxidadas en la superficie, lo que favorece el anclaje de la película de eugenol, dando como resultado una mejora de las condiciones de homogeneidad de la película. La función del tratamiento con plasma de argón es promover la formación de la película de eugenol. Por lo tanto, la combinación de ambos procedimientos produce los recubrimientos con las mejores propiedades anticorrosivas.

A *priori* se puede pensar que, si los recubrimientos no son homogéneos, un incremento en el número de depósitos de eugenol podría contribuir a reducir las zonas libres de la película protectora. Sin embargo, los resultados del análisis superficial (XPS) muestran que el aumento en el número de depósitos de eugenol no mejora el recubrimiento, debido a la falta de óxidos en la superficie que favorecen el anclaje de las moléculas de eugenol.

6.6.3.2 Análisis superficial de los recubrimientos (mapeos)

Para corroborar los resultados anteriores, se realizó un mapeo superficial de los diferentes recubrimientos fabricados. El mapeo consistió en medir la respuesta potenciodinámica en 36 puntos, con una separación de 2000 μm entre cada punto de acuerdo al esquema mostrado en la Figura 6.20.

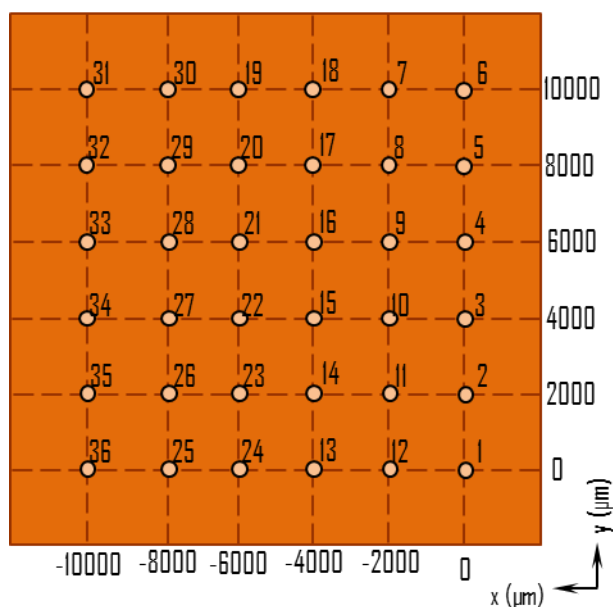


Figura 6.20. Esquematización para la realización de los mapeos.

Con los datos de densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) obtenidos de cada polarización se construyeron las imágenes superficiales empleando el software MATLAB. Las imágenes de los recubrimientos realizadas con las diferentes condiciones empleadas se presentan en el Apéndice VII.

Los mapeos permiten identificar zonas con y sin cobertura de eugenol, tomando en cuenta que las zonas con mayor densidad de corriente (i_{corr}) fueron asociadas a la ausencia de recubrimiento y las zonas con menor i_{corr} con la presencia de la barrera anticorrosiva. Los mapeos mostraron i_{corr} elevadas (zonas con tonalidades rojizas) para los recubrimientos realizados sobre superficies pulidas. El pulido produce una superficie más lisa y aunado a la tensión superficial promueve la formación de “vetas o islas” en la superficie metálica. Un incremento en el número de depósitos de eugenol en la superficie pulida no produjo una mejora en el recubrimiento.

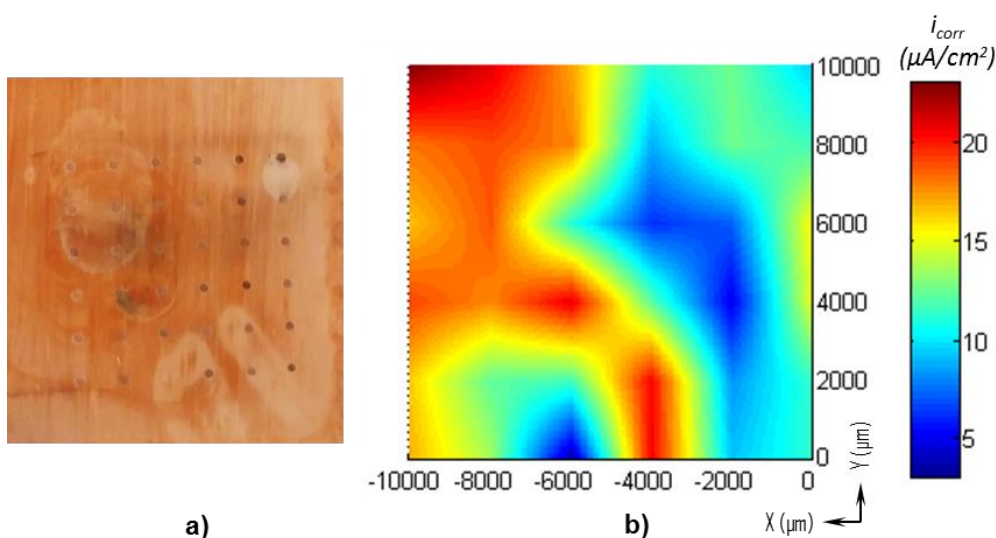


Figura 6.21. a) Lámina de Cu pulida con P 2T y b) mapeo del recubrimiento.

Por otra parte, el pretratamiento de la superficie pulida (Figura 6.21 a) disminuyó la formación de “vetas” en la superficie (Figura 6.22 a), lo que podría sugerir que el

pretratamiento modifica la tensión superficial del sustrato y promueve la adhesión más homogénea de la película de eugenol.

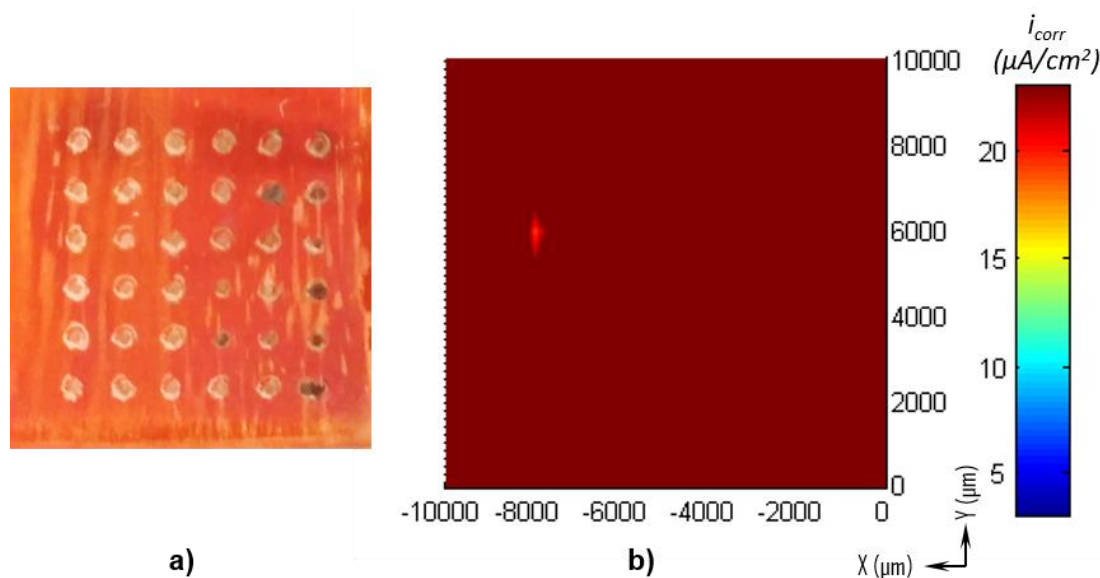


Figura 6.22. a) Lámina de Cu pulida con 2T y **b)** mapeo del recubrimiento.

Al desplazar la punta de la micropipeta en la microcelda en las superficies con 2 y 3 depósitos de eugenol que habían sido tratadas con plasma, el recubrimiento se eliminaba completamente al entrar en contacto con el medio corrosivo (HCl 0.1 M). Y después de levantar la punta de la microcelda el medio se expande fácilmente sobre la superficie en comparación con los otros recubrimientos, donde una pequeña cantidad de electrolito remanente en la superficie se mantenía en forma esférica (gota). Lo que sugiere que al combinar el pretratamiento con un aumento del número de tratamientos modifica la mojabilidad de la superficie haciéndola más hidrofóbica, este efecto ha sido estudiado por Carrino, *et al.*⁶, Riccardi, *et al.*¹⁸ y Vandencastele, *et al.*¹⁹, quienes atribuyeron la mejora de la mojabilidad de la superficie al aumento de la tensión superficial, debido a la disminución del ángulo de contacto, generado por el aumento del grado de ionización del plasma.

Los resultados presentados anteriormente sugieren que los recubrimientos preparados sobre sustratos sin pulir, tienen mejores características como barreras anticorrosivas, con las mejores eficiencias de inhibición (44%). Por esta razón, se llevó a cabo un análisis estadístico de los datos de polarización obtenidos para los mapeos de los recubrimientos sin pulir. En la Tabla 6.5 se muestran los valores promedio de los 36 puntos muestreados para los siguientes parámetros: E_{corr} , i_{corr} , β_c , β_a , V_{corr} y $EI\%$.

Tabla 6.5. Parámetros de los mapeos realizados sobre los recubrimientos sin pulir.

MUESTRA	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	β_c (mV/década)	β_a (mV/década)	V_{corr} (mm/año)	EI (%)
HCl 0.1 M	-171 ± 32	17.8 ± 7.8	-202 ± 23	98 ± 21	0.21 ± 0.09	-
P 1T	-130 ± 2	8.5 ± 0.6	-222 ± 10	62 ± 2	0.10 ± 0.01	52
P 2T	-115 ± 3	12.6 ± 1.4	-225 ± 10	57 ± 3	0.15 ± 0.02	30
P 3T	-114 ± 2	13.9 ± 1.0	-243 ± 10	64 ± 3	0.16 ± 0.01	22
1T	-109 ± 3	16.2 ± 1.4	-232 ± 7	63 ± 3	0.19 ± 0.02	9
2T	-111 ± 3	12.0 ± 1.5	-212 ± 11	59 ± 3	0.14 ± 0.02	33
3T	-108 ± 2	16.2 ± 1.2	-222 ± 7	63 ± 3	0.19 ± 0.01	9

Los resultados muestran que al aplicar un recubrimiento, independientemente de si el sustrato tiene pretratamiento o no, se produce un desplazamiento de potencial hacia potenciales más nobles (valores más positivos), siendo el desplazamiento E_{corr} más grande de 41 V para los recubrimientos pretratados y con un tratamiento. La máxima eficiencia de inhibición obtenida fue presentada por la muestra P 1T del 52% de eficiencia de inhibición. El aumento en el número de tratamientos en la superficie sin pulir y pretratada genera una disminución de la eficiencia de inhibición,

efecto que podría deberse a que con el primer depósito de eugenol se inhibe la formación de óxidos en la superficie del sustrato, los cuales son necesarios para el anclaje de la molécula de eugenol en la superficie. Las muestras con el tratamiento no mostraron una tendencia definida, lo cual se atribuye a la segregación y formación de grandes vetas en la superficie durante la fabricación del recubrimiento mediante el plasma.

La Figura 6.23 muestra un diagrama de cajas construido a partir de los datos de velocidad de corrosión (V_{corr}) del blanco y de los recubrimientos realizados sobre una lámina de cobre sin pulir, donde el pequeño recuadro indica la media y la línea central de las cajas la mediana de los datos. El diagrama de cajas hace visible que la dispersión de los datos de la V_{corr} de la muestra “blanco” es demasiado grande, atribuible a la heterogeneidad de la superficie. No obstante, al aplicar el recubrimiento, se observa que la dispersión de los datos disminuye, lo cual puede ser indicativo de la presencia de una capa protectora (recubrimiento) en la superficie.

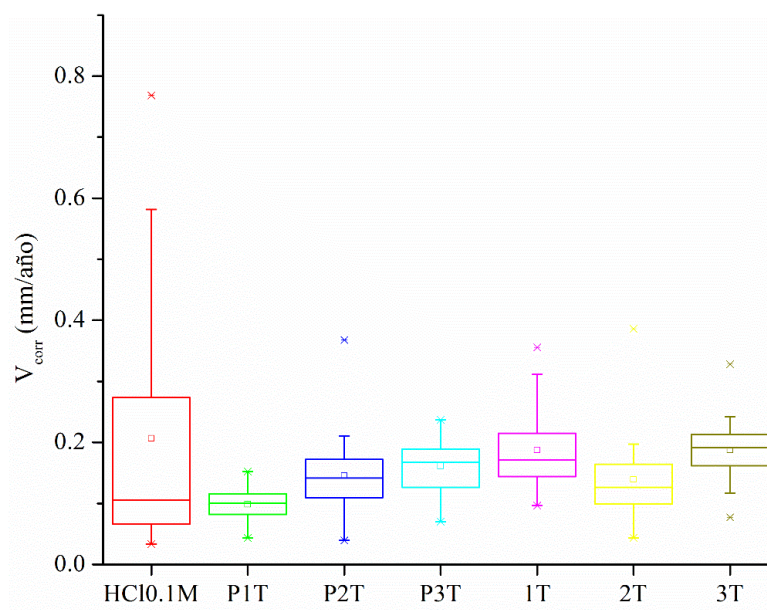


Figura 6.23. Diagrama de cajas para los recubrimientos sin devastado manual.

La muestra que presentó menos dispersión de los datos fue la P 1T. La distribución es simétrica y el recubrimiento en la superficie de cobre más homogéneo como aparece en la Figura 6.24.

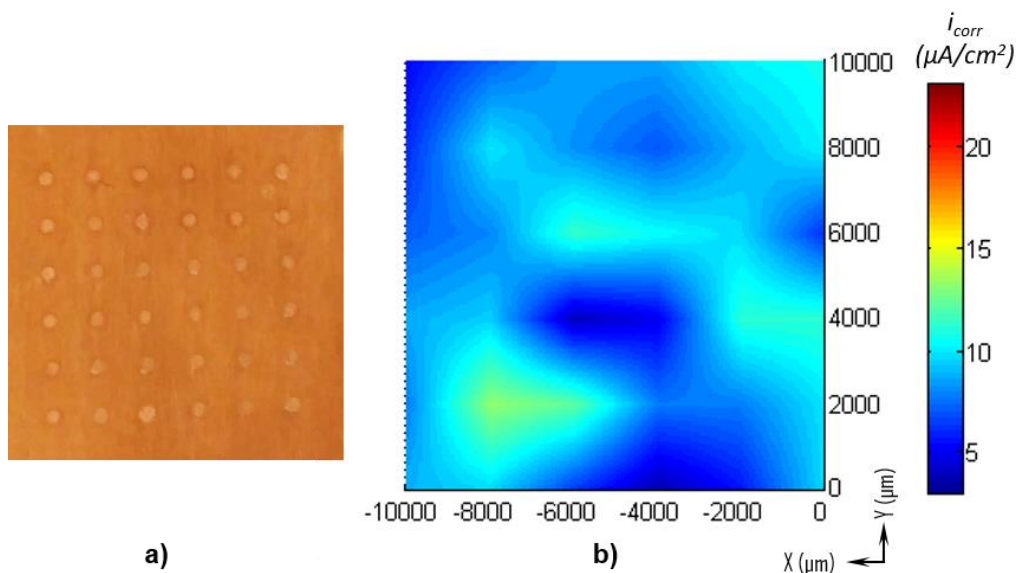


Figura 6.24. a) Lámina de Cu sin pulir P 1T y **b)** mapeo del recubrimiento.

Se realizó una serie de pruebas de hipótesis con un nivel de significancia de 0.05 para confirmar la existencia de una marcada diferencia entre las muestras sin pulir con P 1T y sin recubrimiento (blanco), donde se encontró que existe una diferencia significativa en la V_{corr} , siendo mayor el valor de la velocidad de corrosión para el blanco, lo cual es evidente, debido a que la media (\bar{x}) de los datos del blanco fue de 0.21 y para P 1T de 0.10, con una desviación estándar (s^2) de 0.21 y 0.03 respectivamente.

Con el fin de evaluar si los recubrimientos sin pulir pretratados con 1 tratamiento son diferentes de los recubrimientos pretratados con 2 tratamientos ($P\ 1T \neq P\ 2T$), se realizó nuevamente una prueba de hipótesis con un nivel de significancia de 0.05.

En este caso existe una diferencia significativa entre ambos recubrimientos, puesto que el valor de la media de P 2T ($\bar{x}=0.15$ y $s^2=0.03$) es mayor que P 1T ($\bar{x}=0.10$ y $s^2=0.06$), lo cual significa que los valores de V_{corr} son mayores para el recubrimiento P 2T (mapeos en el Apéndice VII).

En la misma dirección, para confirmar que no hay diferencias entre las muestras sin pulir pretratadas con 2 y 3 tratamientos con eugenol (P 2T=P 3T), nuevamente se realizó una prueba de hipótesis con un nivel de significancia de 0.05, donde la prueba de hipótesis confirma que no hay diferencia significativa en ambas muestras, es decir, se cumple que P 2T=P 3T, cuyas medias fueron 0.15 ($s^2=0.06$) y 0.16 ($s^2=0.04$), respectivamente, indicando que no existe una disminución en la V_{corr} al incrementar el número de depósitos de eugenol en un sustrato sin pulir con pretratamiento, tal como se observó en sus respectivos mapeos (Apéndice VII).

Si se comparan los sustratos sin pulir con (Figura 6.24) y sin pretratamiento (Figura 6.25). Es evidente que el pretratamiento produce un recubrimiento más homogéneo, sin la formación de islas o agregados en la superficie.

En la Figura 6.25 b, se muestra que existen zonas de diferente tonalidad en la superficie de la muestra. Las zonas más claras presentan una disminución de la i_{corr} en comparación con las zonas oscuras. Sin embargo, un incremento del número de depósitos de eugenol en la superficie del sustrato no muestra una tendencia definida (tal como se mostró anteriormente en la Tabla 6.5). El eugenol al ser distribuido en la superficie empleando la técnica de recubrimiento centrífugo, es factible que una velocidad de rotación elevada y un cambio de las propiedades de tensión superficial no permitan una mayor incorporación del eugenol.

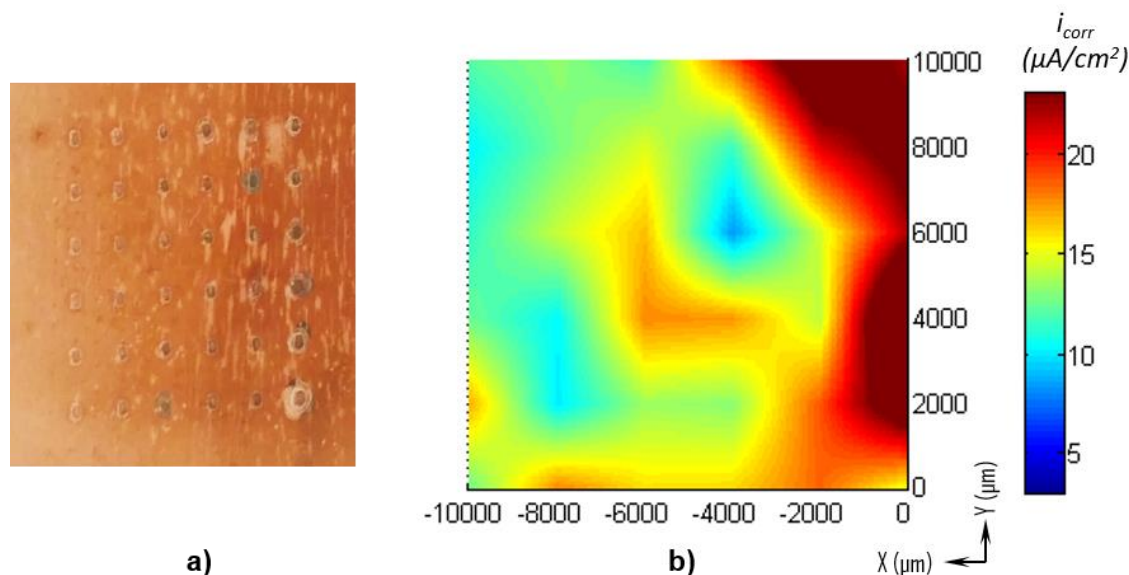


Figura 6.25. a) Lámina de Cu sin pulir con 1T y **b)** mapeo del recubrimiento.

Se compararon los valores de V_{corr} de la muestra sin pulir con P 1T y pulida con 1T (es decir, $P\ 1T < 1T$) que resultó ser menor para la muestra sin pulir. Además, se realizó una prueba de hipótesis (nivel de significancia de 0.05), la cual confirmó que la V_{corr} de la muestra sin pulir P 1T fue menor que la muestra pulida con 1T, puesto que la media fue de 0.10 ($s^2=0.03$) y 0.16 ($s^2=0.06$) respectivamente.

La comparación de los resultados obtenidos de V_{corr} de los recubrimientos con y sin pretratamiento se presenta en forma de histogramas que aparecen en las Figura 6.26. La frecuencia es el número de veces que se repite cierto valor de V_{corr} . En la Figura 6.26 a, se observa la existencia de variaciones en los recubrimientos, siendo más evidente para la muestra P 1T, debido a que mostró una distribución sesgada hacia la derecha, indicando la posible existencia de zonas con mayor recubrimiento. Además, el recubrimiento P 1T fue la única muestra con velocidades de corrosión menores (no mayores de 0.15 mm/año).

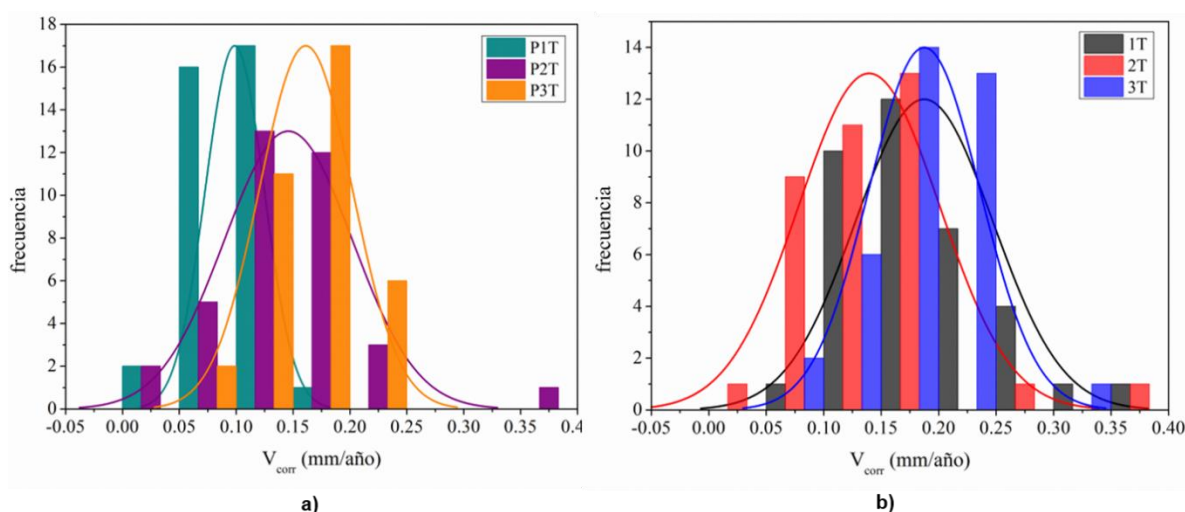


Figura 6.26. Histograma de las muestras sin pulir para láminas: **a)** pretratadas y **b)** sólo el tratamiento con plasma.

El histograma correspondiente a los recubrimientos sin pretratamiento (Figura 6.26 b) muestra que los recubrimientos 1T y 3T son muy similares, puesto que ambos presentaron una eficiencia de inhibición muy baja (9%). Sin embargo, al comparar los tres recubrimientos, se pudo observar que la muestra 2T es muy diferente a las muestras 1T y 3T, lo cual puede atribuirse a la existencia de variaciones en la fabricación de los recubrimientos.

Los resultados obtenidos demuestran que la técnica de la microcelda electroquímica es una herramienta valiosa que nos ha permitido evaluar tanto cualitativamente como cuantitativamente el desempeño de diferentes recubrimientos fabricados en diferentes condiciones. La estrategia que se emplea en la fabricación del depósito de eugenol sobre el sustrato es un factor relevante; la aplicación del recubrimiento por centrifugación corre el riesgo de tener zonas sin eugenol, lo cual puede contribuir a la generación de fallas en el recubrimiento, tal como se observó en los

diferentes mapeos realizados. La variación de los resultados obtenidos en las pruebas realizadas son consecuencia de la heterogeneidad de la película de eugenol sobre la superficie metálica del cobre.

6.6.4 Sustratos con depósito directo de eugenol

Debido a que la eficiencia de inhibición obtenida de los recubrimientos a base de eugenol no fue mayor del 45%, se realizaron pruebas con el depósito directo de eugenol sobre la superficie de un sustrato de cobre, para determinar si existe una mejora en la eficiencia de inhibición. En la Tabla 6.6, se muestra el valor promedio de 6 puntos medidos con una separación de 5000 μm entre cada punto, se realizaron pruebas sobre una superficie con y sin pulir a las cuales se le añadió una gota directa de eugenol. Los resultados obtenidos mostraron nuevamente que una superficie sin pulir presenta una mejor eficiencia de inhibición, siendo esta del 67%, lo cual puede deberse a la combinación de la capa de óxidos en la superficie y a las propiedades inhibitorias del eugenol. Para ambas superficies con y sin desbastado se observó una disminución de la i_{corr} por la presencia de eugenol en la superficie.

Aunque el plasma genera una capa protectora que es estable con el tiempo, generalmente las películas polimerizadas con el plasma tienden a ser muy delgadas, tal como se observó en el trabajo realizado por Castañeda *et al.*²⁰, aunado a esto, la forma en que se realizó el depósito de eugenol sobre la superficie es un factor que limita en gran medida la calidad del recubrimiento, puesto que éstos no son homogéneos. Las pruebas con el depósito directo de eugenol han demostrado que éste posee buenas características como inhibidor de corrosión. Al depositar directamente el eugenol se generó una capa de un espesor posiblemente mayor

que la del recubrimiento generado por el plasma, el cual protegió la superficie del sustrato de cobre del contacto con el medio de HCl.

Tabla 6.6. Parámetros obtenidos de una lámina de Cu con y sin desbastado, con y sin gota directa de eugenol.

MUESTRA	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	β_c (mV/década)	β_a (V/década)	V_{corr} (mm/año)	EI (%)
HCl 0.1 M	-147 ± 6	19.8 ± 4.9	-335 ± 45	69 ± 3	0.23 ± 0.05	-
Pulida	-152 ± 8	12.8 ± 2.9	-283 ± 54	56 ± 3	0.15 ± 0.03	35
HCl 0.1 M	-107 ± 45	21.3 ± 33.9	-234 ± 74	87 ± 42	4.88 ± 0.40	-
Sin pulir	-0.141 ± 9	7.0 ± 1.3	-206 ± 31	62 ± 9	0.08 ± 0.02	67

6.6.5 Adición de eugenol en el medio corrosivo

Otro método empleado para evaluar la eficiencia de inhibición brindada por el eugenol, consistió en añadir directamente el eugenol (100 ppm) en el medio corrosivo. La Figura 6.27 ilustra los mapeos realizados sobre una lámina de cobre pulida, donde es evidente el efecto de protección brindado por el eugenol (Figura 6.27 b). También, se observa que la densidad de corriente de corrosión no es mayor de $5 \mu A/cm^2$ (mostrándose toda la superficie de color azul), lo cual indica la posible existencia de una capa protectora en la superficie. La ausencia de eugenol en el medio (Figura 6.27 a) claramente muestra una variación del valor de i_{corr} , debido a que se encontraron zonas con una i_{corr} mayor de $20 \mu A/cm^2$.

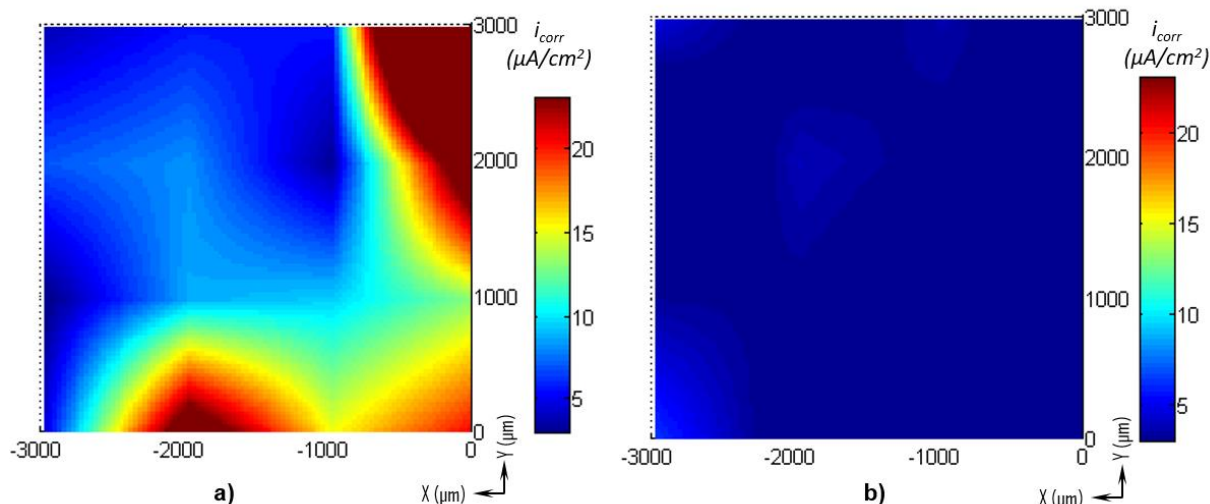


Figura 6.27. Mapeo sobre una lámina de Cu pulida en presencia de: **a)** HCl 0.1 M y **b)** 100 ppm eugenol en el medio de HCl 0.1M.

En la Tabla 6.7, se muestran los valores promedio de los parámetros obtenidos de los mapeos realizados con y sin eugenol en el medio de HCl 0.1 M, donde se obtuvo un desplazamiento en el potencial de 0.17 V hacia valores más positivos en comparación con el blanco. La eficiencia de inhibición fue de 79%, lo cual convierte al eugenol en un posible candidato a ser usado como inhibidor de corrosión en medio ácido. Sin embargo, no se recomienda usarlo bajo condiciones de flujo debido a que éste presentó una nula eficiencia de inhibición, como se mencionó anteriormente.

Los resultados mostraron un efecto sobre las pendientes catódica y anódica, debido a que la presencia de eugenol en el medio generó una disminución en estas (Tabla 6.7), lo cual es indicativo de que el eugenol es un inhibidor de tipo mixto², el cual logra disminuir la V_{corr} un 80%. La elevada eficiencia de inhibición se debe a que en disolución, el eugenol se adsorbe mucho mejor que cuando es depositado sólo en la superficie. Cuando se llevó a cabo el depósito directo de eugenol sobre la

superficie de cobre, se observó la formación de grandes islas en la superficie metálica producto de la tensión superficial, efecto que produce espacios donde pueden acceder las especies que contribuyen al proceso de corrosión (H^+ y Cl^-), lo que reduce la eficiencia de inhibición (67%, eficiencia que fue obtenida para una superficie sin pulir). Sin embargo, cuando se añadió 100 ppm de eugenol al medio corrosivo, las moléculas de inhibidor fueron adsorbidas rápidamente sobre la superficie metálica, lo cual permitió que éstas formaran una barrera protectora, mostrando un incremento en la eficiencia de inhibición (79%).

Tabla 6.7. Parámetros obtenidos de los mapeos con eugenol en el medio de HCl 0.1 M.

MUESTRA	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	β_c (mV/década)	β_a (mV/década)	V_{corr} (mm/año)	El (%)
HCl 0.1 M	-184 ± 45	13.14 ± 8.5	-210 ± 32	99 ± 25	0.15 ± 0.10	-
Eugenol (100ppm)	-201 ± 12	2.8 ± 0.8	-186 ± 25	69 ± 7	0.03 ± 0.01	79

BIBLIOGRAFÍA

1. El Ouariachi, E., Bouyanzer, A., Salghi, R., Hammouti, B., Desjobert, J. M., Costa, J., Paolini, J., Majidi, L. Inhibition of corrosion of mild steel in 1 M HCl by the essential oil or solvent extracts of *Ptychotis verticillata*. *Res. Chem. Intermed.* **41**, 935–946 (2015).
2. Chaieb, E., Bouyanzer, A., Hammouti, B., Benkaddour, M. Inhibition of the corrosion of steel in 1M HCl by eugenol derivatives. *Appl. Surf. Sci.* **246**, 199–206 (2005).
3. Chowdhury, F.-U.-Z., Islam, A.B.M.O., Bhuiyan, A. H. Chemical analysis of the plasma-polymerized diphenyl thin films. *Vacuum* **57**, 43–50 (2000).
4. Sever, K., Seki, Y., Güleç, H. Ali, Sarikanat, M., Mutlu, M., Tavman, I. Preparation and characterization of thin films by plasma polymerization of glycidoxypopyltrimethoxysilane at different plasma powers and exposure times. *Appl. Surf. Sci.* **255**, 8450–8457 (2009).
5. Batan, A., Brusciotti, F., De Graeve, I. Vereecken, J., Wenkin, M., Piens, M., Pireaux, J. J., Reniers, F., Terryn, H. Comparison between wet deposition and plasma deposition of silane coatings on aluminium. *Prog. Org. Coatings* **69**, 126–132 (2010).
6. Carrino, Luigi, Moroni, Giovanni, Polini, W. Cold plasma treatment of polypropylene surface: A study on wettability and adhesion. *J. Mater. Process. Technol.* **121**, 373–382 (2002).
7. Yang, H. & Van Ooij, W. J. Plasma deposition of polymeric thin films on organic corrosion-inhibiting paint pigments: A novel method to achieve slow release. *Plasmas Polym.* **8**, 297–323 (2003).
8. Mastelic, J., Kerkovic, I., Blazevic, I., Poljak-Blazi, M., Borovic, S., Ivancic-Bace, I., Smrecki, V., Zarkovic, N., Brcic-Kostic, K., Vikic-Topic, D., Müller, N. Comparative study on the antioxidant and biological activities of carvacrol, thymol, and eugenol derivatives. *J. Agric. Food Chem.* **56**, 3989–3996 (2008).

9. Moulder, John F., Stickle, William F., Sobol, Peter E., Bomben, K. D. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. (Perkin-Elmer Corporation, 1992).
10. Feliu, S. *Caracterización química de nanosuperficies*. (Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM)).
11. Biesinger, M. C., Lau, L. W. M., Gerson, A. R., St, R. & Smart, C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals , oxides and hydroxides : Sc , Ti , V , Cu and Zn. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 887–898 (2010).
12. Ghodselahi, T., Vesaghi, M. A., Shafiekhani, A., Baghizadeh, A. & Lameii, M. XPS study of the Cu @ Cu₂O core-shell nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* **255**, 2730–2734 (2008).
13. McIntyre, N. S. & Cook, M. G. X-Ray Photoelectron Studies on Some Oxides and Hydroxides of Cobalt, Nickel, and Copper. *Anal. Chem.* **47**, 2208–2213 (1975).
14. Sinapi, F., Delhalle, J. & Mekhalif, Z. XPS and electrochemical evaluation of two-dimensional organic films obtained by chemical modification of self-assembled monolayers of (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane on copper surfaces. *Mater. Sci. Eng.* **22**, 345–353 (2002).
15. SoftwareCasa. Understanding Relative Sensitivity Factors for Doublet Transitions. *CasaXPS* 1–4 (2008).
16. Shchukarev, A. V., Korolkov, D. V. Central European Science Journals X P S Study of Group IA Carbonates. *Cent. Eur. J. Chem.* **2**, 347–362 (2004).
17. Miller, D. J., Biesinger, M. C. & McIntyre, N. S. Interactions of CO₂ and CO at fractional atmosphere pressures with iron and iron oxide surfaces: One possible mechanism for surface contamination? *Surf. Interface Anal.* **33**, 299–305 (2002).
18. Riccardi, Claudia, Barni, Ruggero, Selli, Elena, Mazzone, Giovanni, Massafra, Maria Rosaria, Marcandalli, Bruno, Poletti, G. Surface modification of poly(ethylene terephthalate) fibers induced by radio frequency air plasma treatment. *Appl. Surf. Sci.* **211**, 386–397 (2003).
19. Vandecasteele, N. & Reniers, F. Plasma-modified polymer surfaces:

Characterization using XPS. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **178–179**, 394–408 (2010).

20. Castañeda, I. Síntesis de recubrimientos con propiedades anticorrosivas a partir de compuestos naturales mediante el uso de plasmas de radio frecuencia. (Universidad de Guadalajara, 2013).

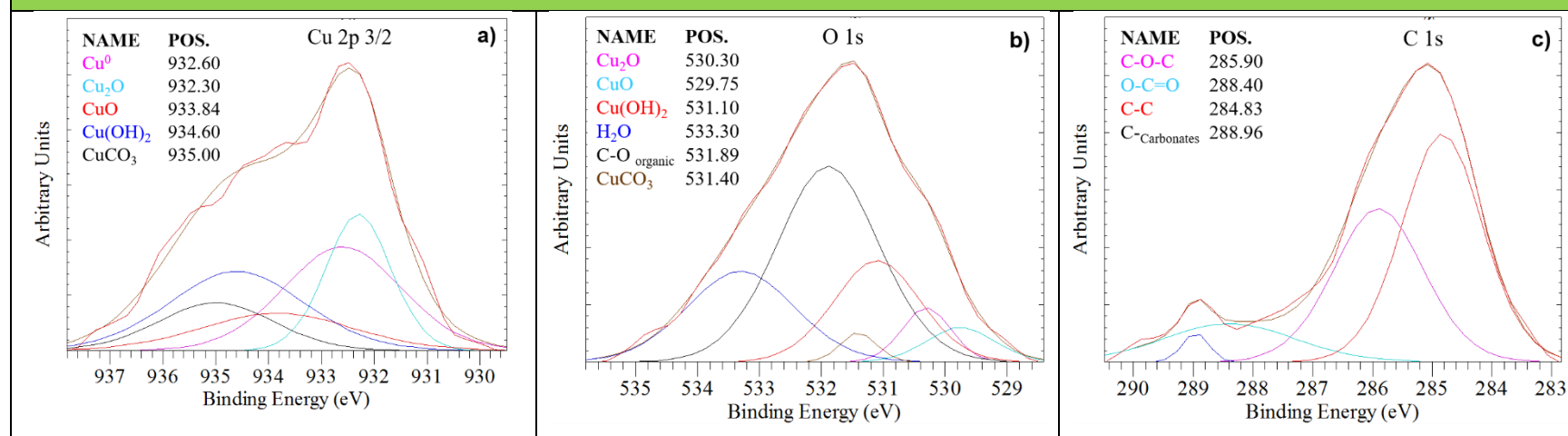
APÉNDICE VI

(CÁPITULO 6)

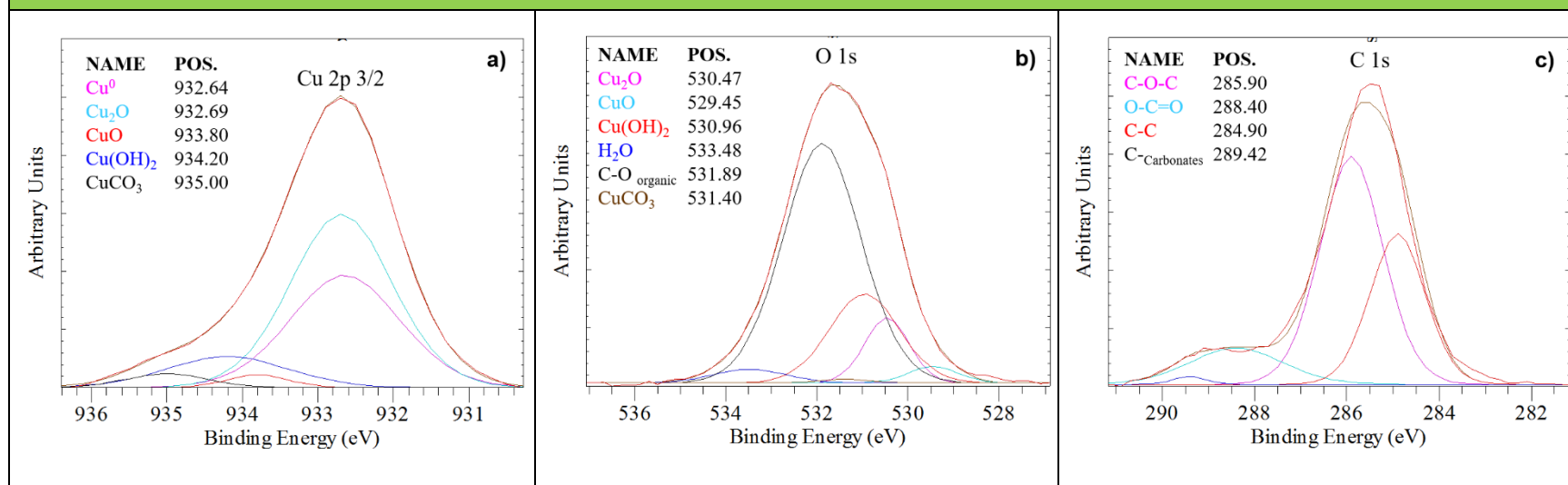
Espectros para Cu 2p 3/2, O 1s y C1s, realizados a alta resolución con XPS, los cuales fueron empleados para la cuantificación de las especies presentes en los recubrimientos a base de eugenol.

RECUBRIMIENTOS REALIZADOS SOBRE LÁMINAS DE CU PULIDAS

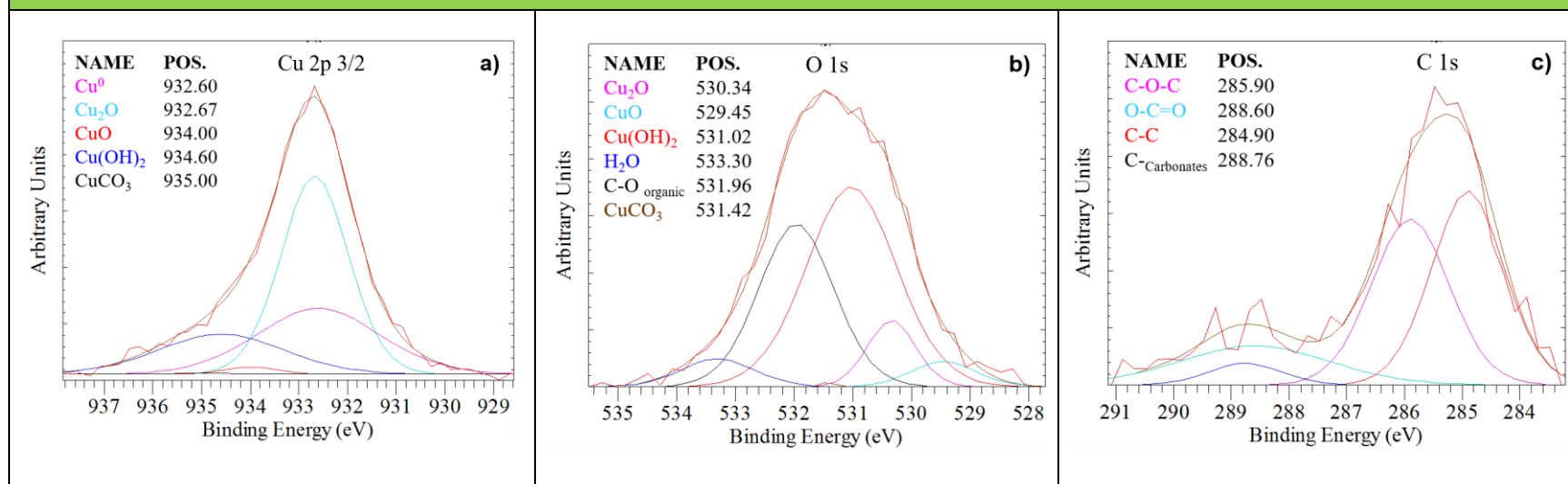
Espectro del blanco donde: a) Cu 2p 3/2, b) O 1s y c) C 1s.



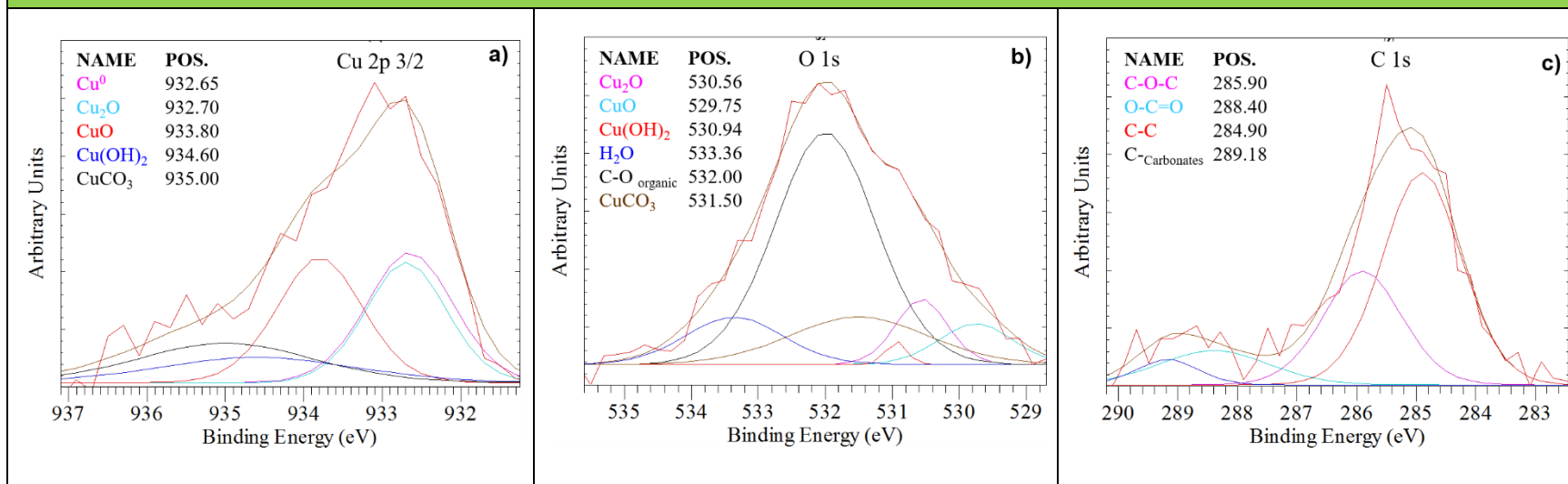
Espectro de una lámina de Cu pulida 1T: a) Cu 2p 3/2, b) O 1s y c) C 1s.



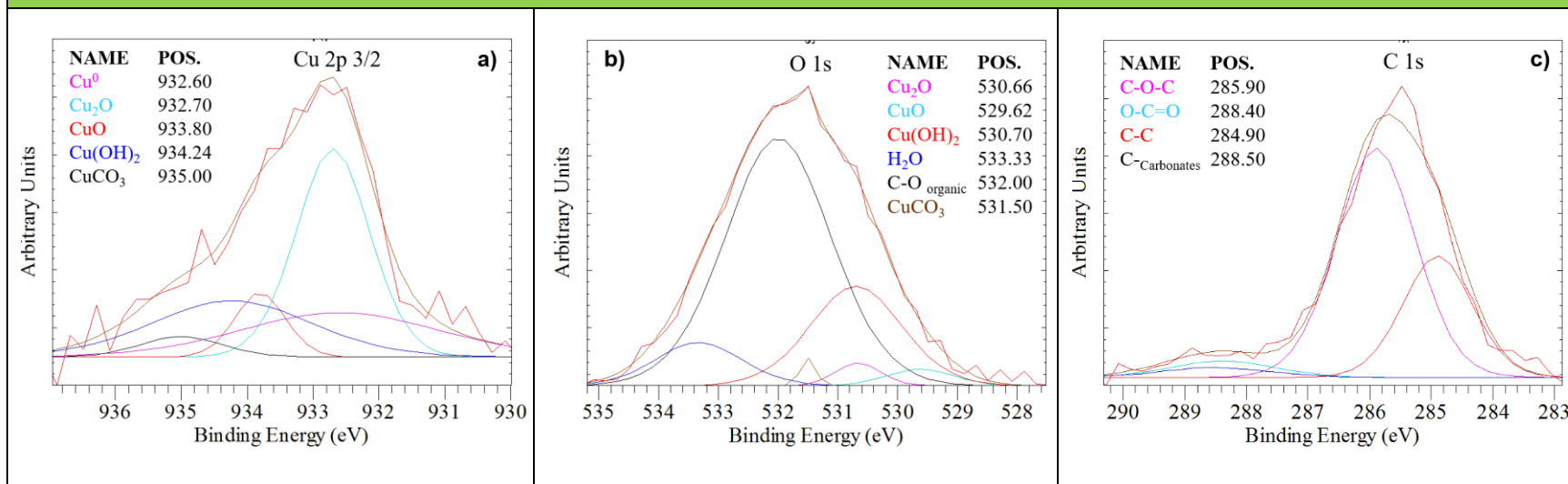
Espectro de una lámina de Cu pulida 3T: a) Cu 2p 3/2, b) O 1s y c) C 1s.



Espectro de una lámina de Cu pulida P 1T: a) Cu 2p 3/2, b) O 1s y c) C 1s.

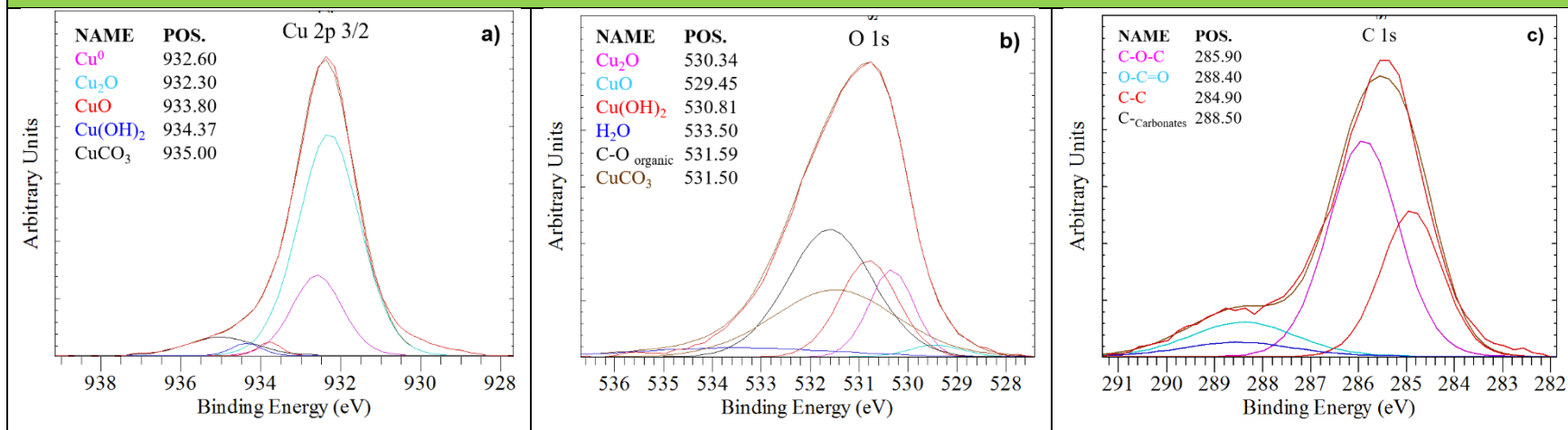


Espectro de una lámina de Cu pulida P 3T: a) Cu 2p 3/2, b) O 1s y c) C 1s.

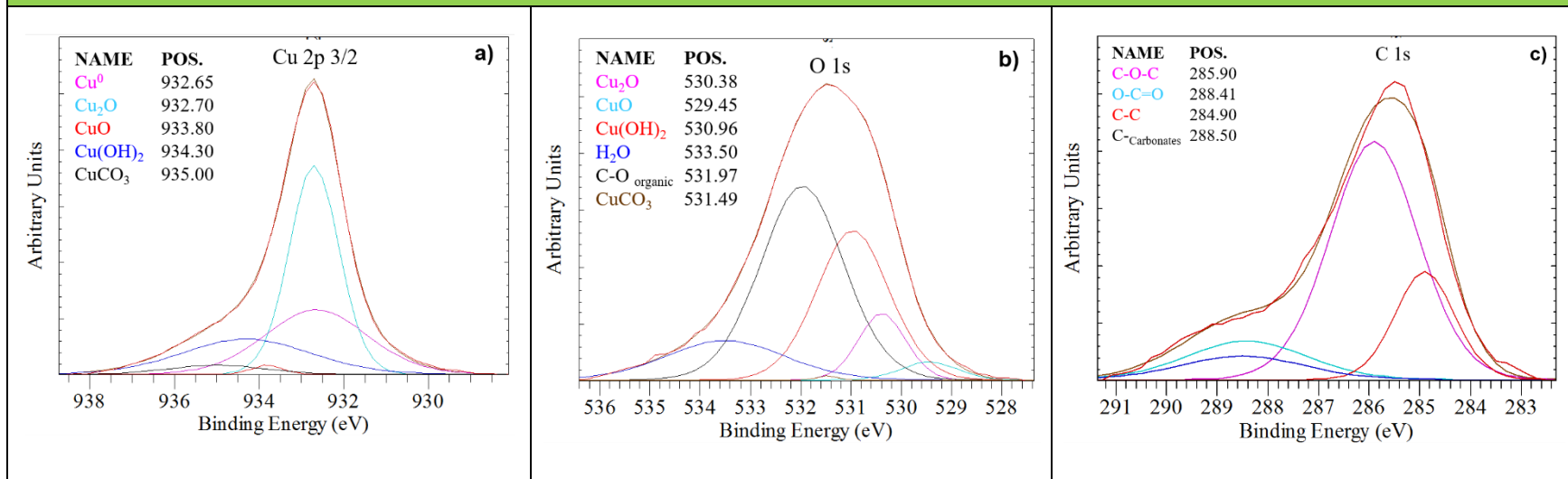


RECUBRIMIENTOS REALIZADOS SOBRE LÁMINAS DE COBRE SIN PULIR

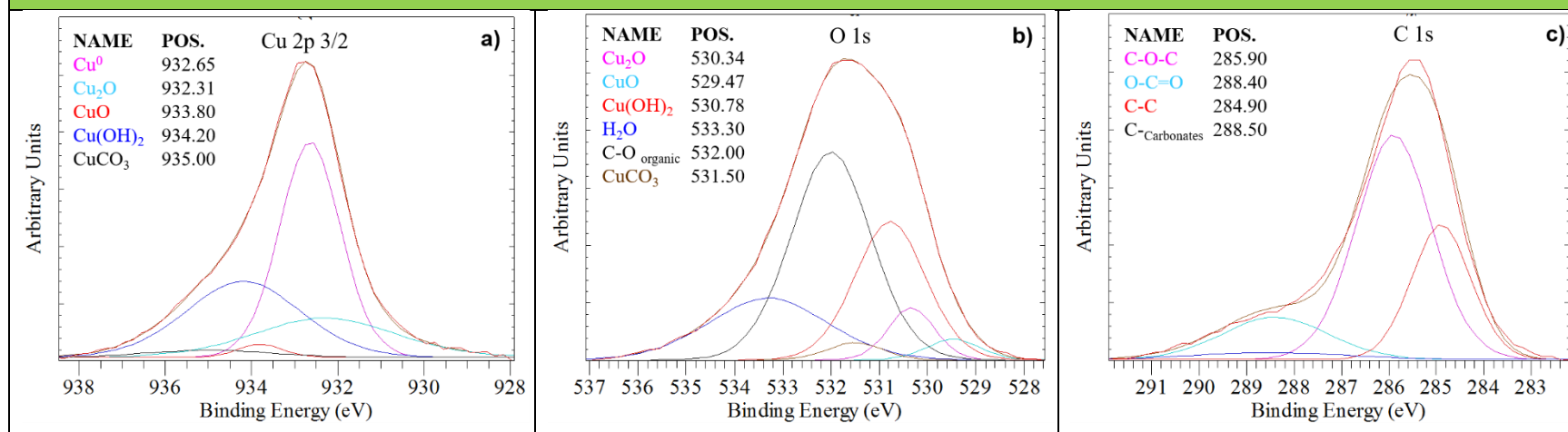
Espectro de una lámina de Cu sin pulir 1T: a) Cu 2p 3/2, b) O 1s y c) C 1s.



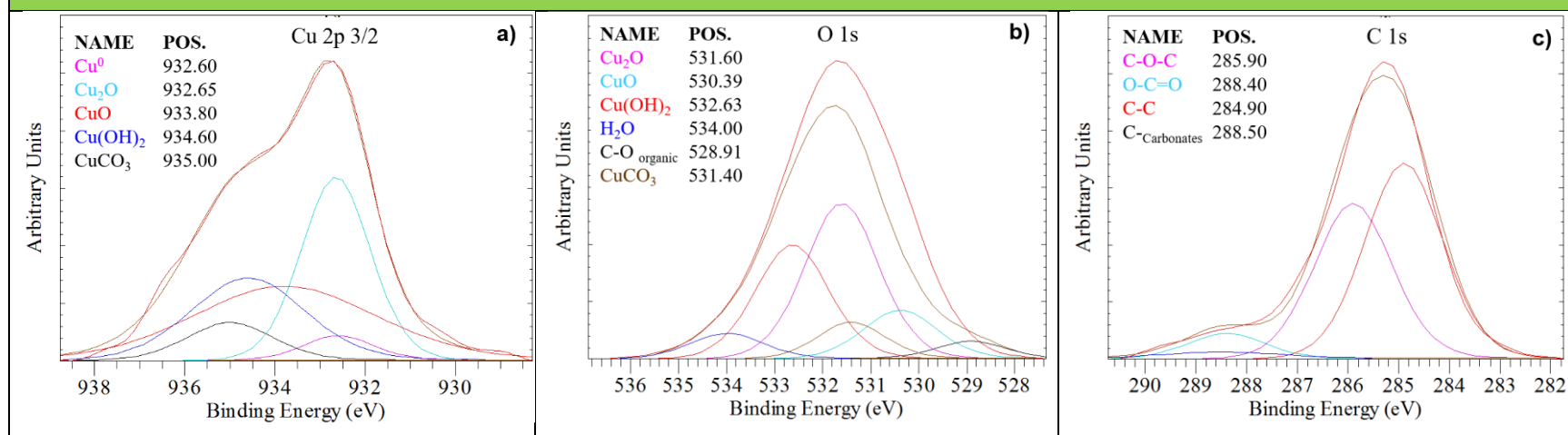
Espectro de una lámina de Cu sin pulir 3T: a) Cu 2p 3/2, b) O 1s y c) C 1s.



Espectro de una lámina de Cu sin pulir P 1T: a) Cu 2p 3/2, b) O 1s y c) C 1s.



Espectro de una lámina de Cu sin pulir P 3T: a) Cu 2p 3/2, b) O 1s y c) C 1s.



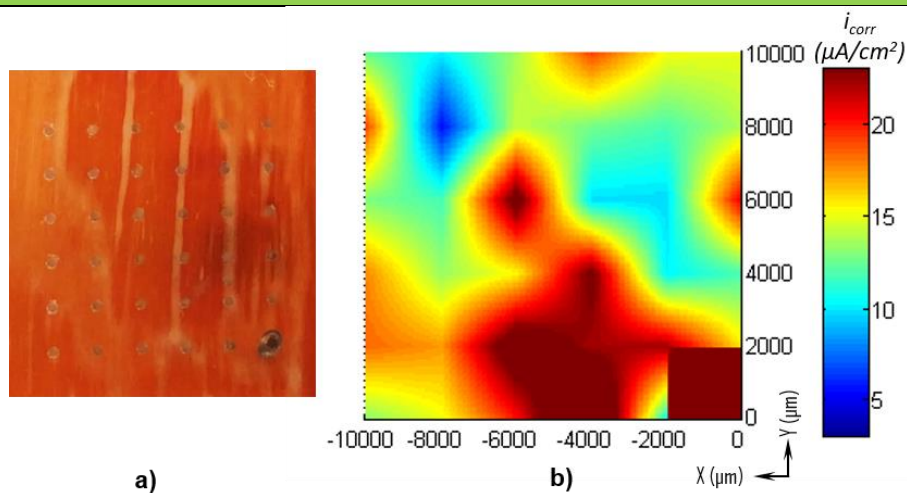
APÉNDICE VII

(CAPÍTULO 6)

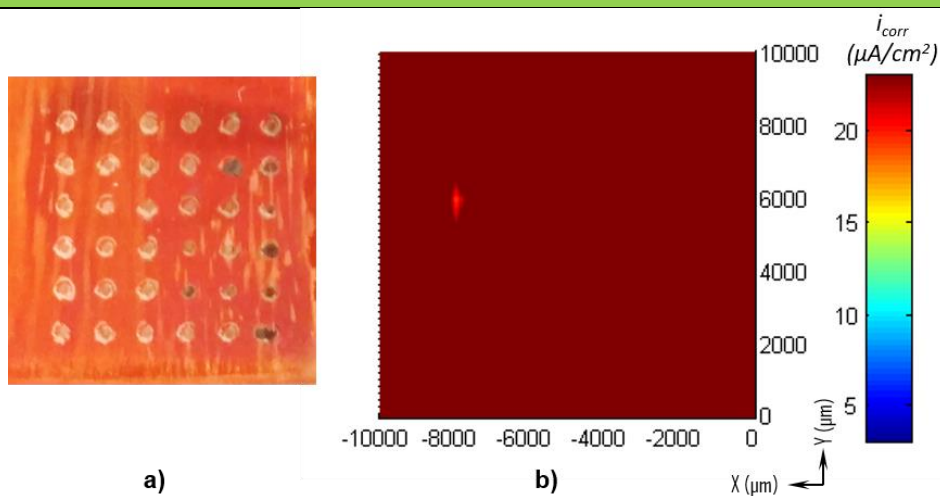
Mapeos superficiales de todos los recubrimientos analizados y cuyas imágenes fueron realizadas con el software MATLAB.

- **RECUBRIMIENTOS REALIZADOS EN SUSTRATOS DE COBRE PULIDOS**

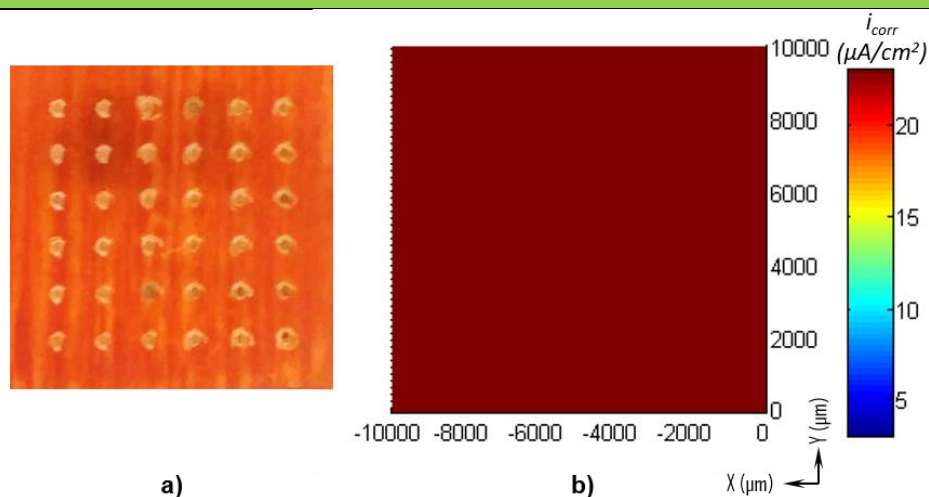
MAPEO I: a) Lámina de Cu pulida con 1T y b) Mapeo del recubrimiento



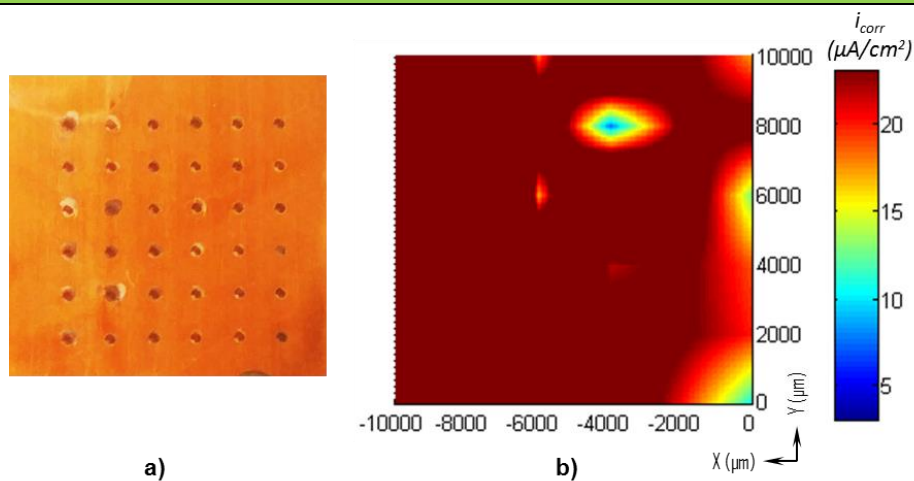
MAPEO II: a) Lámina de Cu pulida con 2T y b) Mapeo del recubrimiento



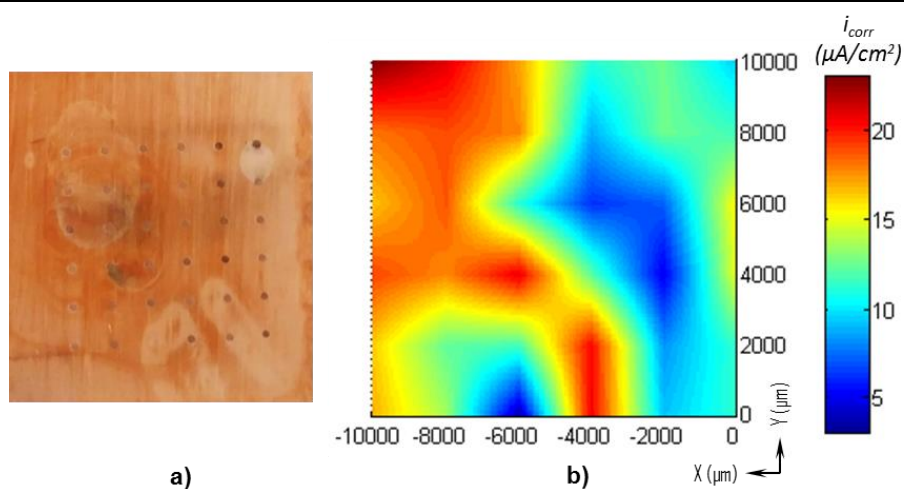
MAPEO III: a) Lámina de Cu pulida con 3T y b) Mapeo del recubrimiento.



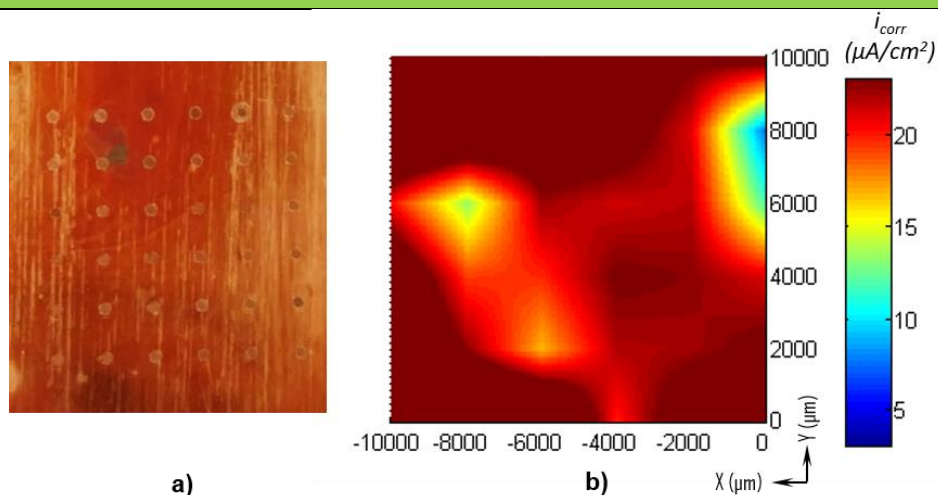
MAPEO IV: a) Lámina de Cu pulida con P 1T y b) Mapeo del recubrimiento.



MAPEO V: a) Lámina de Cu pulida con P 2T y b) Mapeo del recubrimiento

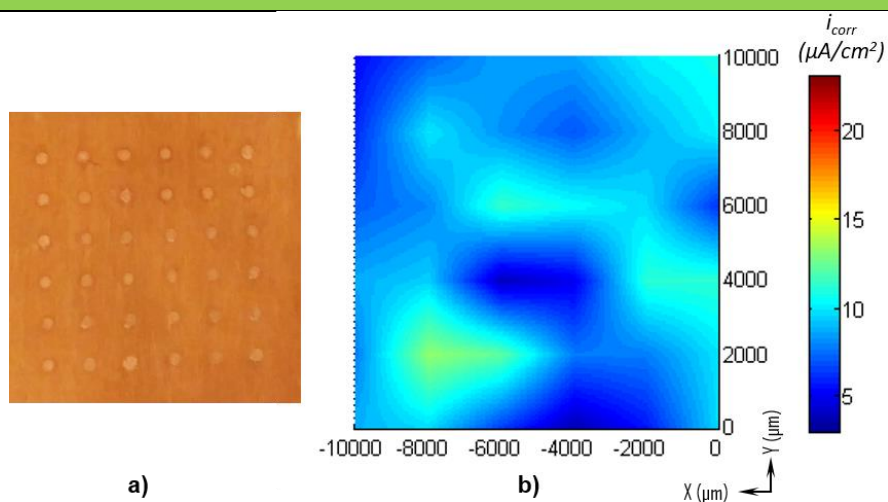


MAPEO VI: a) Lámina de Cu pulida con P 3T y b) Mapeo del recubrimiento.

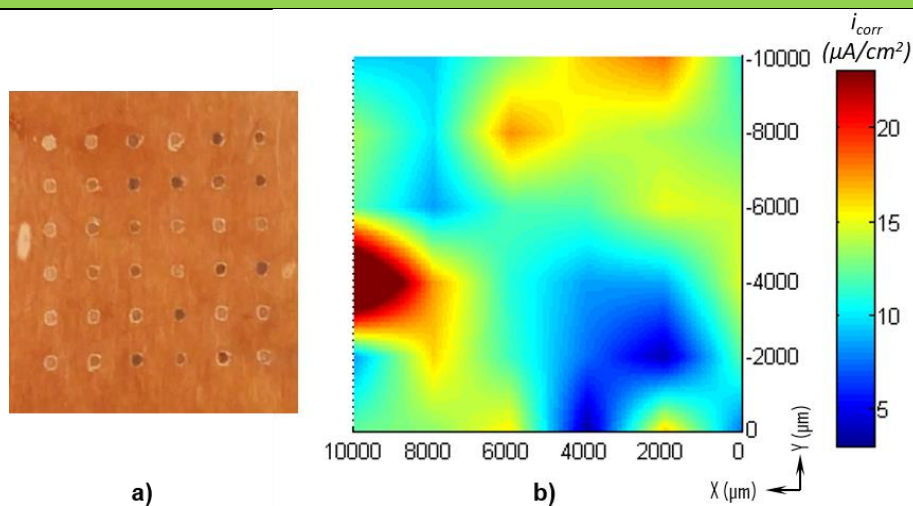


- RECUBRIMIENTOS REALIZADOS EN SUSTRATOS DE COBRE SIN PULIR**

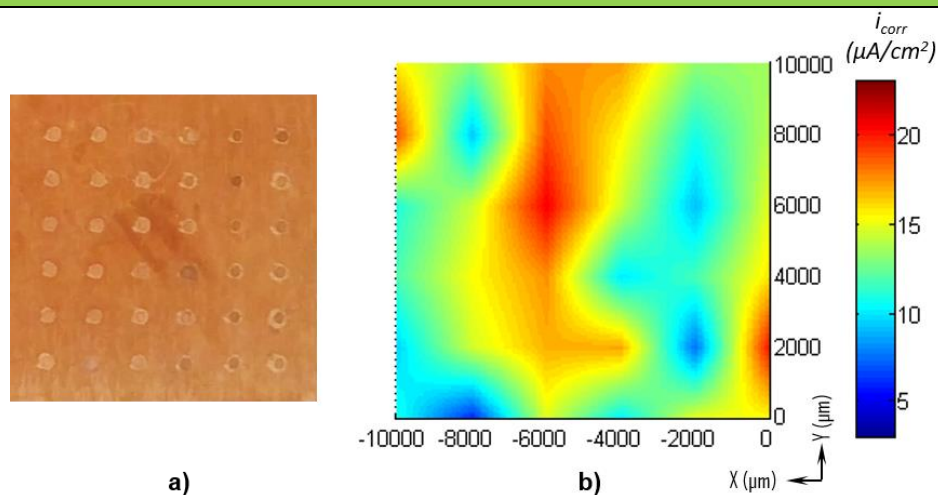
MAPEO VII: a) Lámina de Cu sin pulir P 1T y b) Mapeo del recubrimiento.



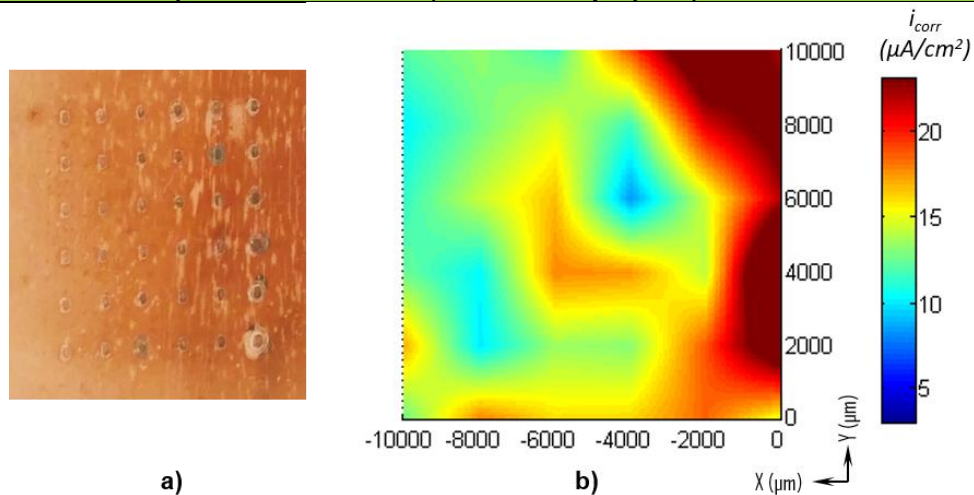
MAPEO VIII: a) Lámina de Cu sin pulir P 2T y b) Mapeo del recubrimiento.



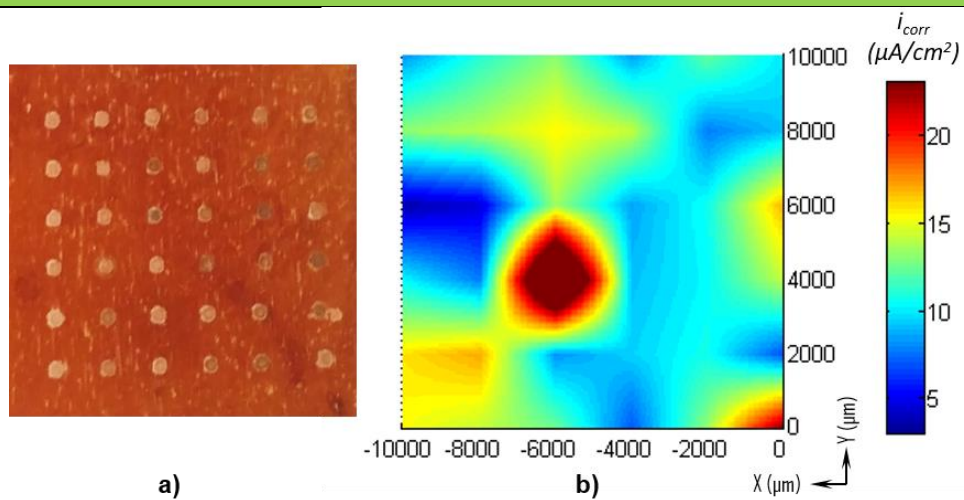
MAPEO IX: a) Lámina de Cu sin pulir P 3T y b) Mapeo del recubrimiento.



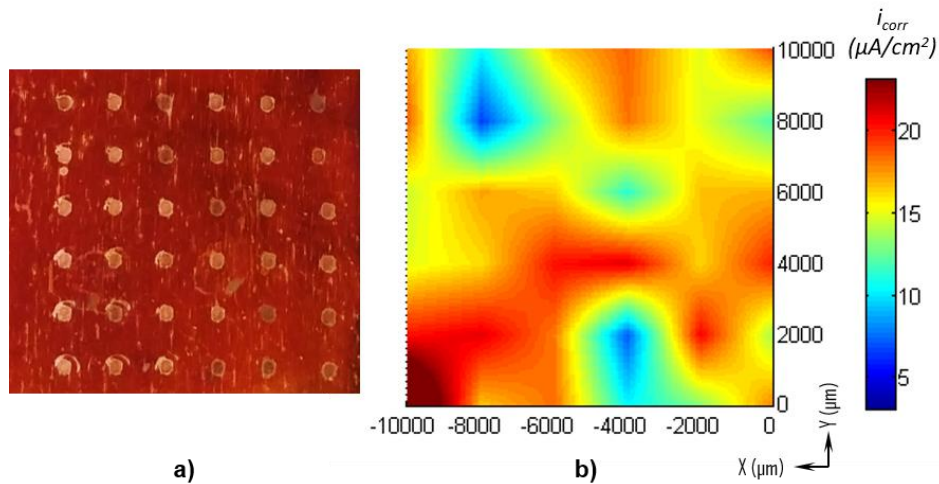
MAPEO X: a) Lámina de Cu sin pulir con 1T y b) Mapeo del recubrimiento.



MAPEO XI: a) Lámina de Cu sin pulir con 2T y b) Mapeo del recubrimiento.



MAPEO XII: a) Lámina de Cu sin pulir con 3T y b) Mapeo del recubrimiento.



CONCLUSIONS

The electrochemical microcell prototype proposed in the present thesis, demonstrated that it can be used to perform tests with and without electrolyte flow, properties that were useful for conducting local corrosion studies. It also allowed to determine the optimal operating conditions and mass transfer coefficients during the characterization of the microcell, where it was found that:

- The results of the cyclic voltammetries showed that the CE must be placed in close proximity of the WE (≤ 1 mm), since a large separation produces an electrochemical response with high noise levels, due to the turbulence and small vibrations in the CE promoted by the electrolyte flow.
- Whenever working with electrolyte flow, the separation between the injector and the study surface (H_{injector}) should not be greater than 3 mm, to avoid a response similar to the one obtained with stagnant electrolyte. A flow of 3.5 mL / min of electrolyte promotes electrolyte renewal near the WE ($H_{\text{injector}} = 3\text{mm}$), which prevented pH changes from the medium inside the micropipette tip used to delimit the WE area. As well as the obstruction of the tip by the formation of precipitates or gas bubbles (O_2 and H_2), as demonstrated in the FEM simulation performed in COMSOL software. However, flows greater than 3.5 mL/min, generate turbulences, which produce high noise levels in the electrochemical response.
- By replacing microcapillary glass tips with micropipette tips does not require application of the silicone gasket, reducing the time prior to experimentation. In addition, there is a standardized WE area, favoring the reproducibility of the measurements. The WE area was determined from the Randles-Sevcik

equation and SEM micrographs on a previously polarized Fe surface. The values of the area were: 2.55×10^{-7} and $1.96 \times 10^{-7} \text{ m}^2$ (tip $500 \text{ }\mu\text{m}$), the slight difference in the areas was attributed to the roughness and porosity of the metal surface (Pt) that increases the active area.

- When performing cyclic voltammetry with the ferrocyanide/ferricyanide pair using the microcell with stagnant electrolyte, it produces an electrochemical response which indicated that the system is under a diffusion control regimen. However, the response with electrolyte flow for scanning rates lower than 30 mV/s , the system reached a steady state response.
- The configuration of the microcell can be compared to systems such as MJE, since both make use of an injector to impact the surface of the WE. For this reason, an empirical correlation used for MJE systems was employed to determine the mass transfer coefficient (k_d) of the reversible ferrocyanide/ferricyanide system. The values of k_d for $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ and $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ are in the range 9.9×10^{-6} at $1.5 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ and 4.5×10^{-6} at $1.0 \times 10^{-5} \text{ m/s}$. Additionally, the experimental data were satisfactorily adjusted for this type of correlations. However, it was found that α value was lower than those reported for MJE systems, an effect that was associated with the counterflow generated by the microcell walls.

The electrochemical microcell was also used to evaluate different corrosion inhibitors, such as:

- **Ionic liquids**

- The results indicated that the inhibition efficiency is a function of the structure of the ionic liquid molecule. Since a larger molecule presented an increase in the inhibition efficiency the order:

C₁₂mimCl⁺ > HmimCl⁺ > BmimBr⁺ > EmimCl⁺ > 0.1 M HCl

- Weight loss testing for Fe in the presence of the different ionic liquids evaluated, coincided in the fact that the ionic liquid C₁₂mimCl⁺ possesses good corrosion inhibitor properties, since it displayed an efficiency of **80%**. The protection provided by the inhibitor was monitored from SEM micrographs, which showed a minimal loss of metallic material.
- The inhibition efficiency obtained from the tests performed with the conventional scale system (macro scale) for Fe in the presence of C₁₂mimCl⁺ was **74%**. It was found that the inhibition efficiency was higher in the weight loss tests because the metallic surface had a longer exposure time to the inhibitor medium, which generated a greater adsorption on the metal surface. The form in which the C₁₂mimCl⁺ molecule adsorbs on the surface of the metal is by physisorption (electrostatic forces) the data were fitted to the Frumkin isotherm, from which the adsorption energy ($|\Delta G_{ads}^0|$) calculated was - **39.57 KJ/mol** for Fe.
- Tests performed with the electrochemical microcell for Fe with and without electrolyte flow (0.1 M HCl media with and without inhibitor) indicated that the ionic liquid inhibition efficiency is affected by the arrangement of the electrochemical cell and the electrolyte flow. The inhibition efficiency with stagnant electrolyte for Fe was **46%**

respectively. And with a flow of 3.5 mL/min, the inhibition efficiency obtained for Fe was **62%**.

- The EIS tests confirmed that the ionic liquid with the largest alkyl chain length joined at the aromatic ring (C₁₂mimCl⁺) had properties as an efficient corrosion inhibitor, as it exhibited high inhibition efficiencies, as shown in Table C .1.

Table C.1. Summary of efficiencies calculated through EIS tests.

TEST (100 ppm C ₁₂ mimCl ⁺)	EFFICIENCY (%) Fe
Macro-scale	99.6 – 96.0
Stagnant electrolyte microcell	76.7 – 65.8
Microcell flow (3.5 mL/min)	96.3 – 85.6

The equivalent circuits used to adjust the experimental data for Fe blank, showed the presence of a passive layer and a porous layer (corrosion products) on the metal surface, the presence of these layers were not detected for the circuits fitted when the corrosion inhibitor is present.

- **Eugenol-based coatings**
- Surface analysis performed by XPS indicated the possible presence of an eugenol protective film, since signals that could be linked to the presence of organic compounds (C-O_{organic} and C-O-C) on the metal surface were detected.

- The surface mapping performed with the electrochemical microcell showed that the best conditions to produce eugenol based coatings are: on an unpolished metal surface, with one eugenol deposit and argon plasma treatment (unpolished Cu P 1T). Since it was the only coating that was apparently homogeneous and had the highest inhibition efficiency of **52%**.
- The results obtained from the evaluation of the eugenol coatings showed that the electrochemical microcell technique is a valuable tool that allowed to evaluate corrosion inhibition efficiency both quantitatively and qualitatively, and it was possible to detect areas without coating that contributed to an increase in the value of the corrosion rate. In addition, the results indicated that the eugenol deposition method is a very important factor; because, when spin coating is used, it contributes to the generation of imperfections in the protective layer.
- The inhibitions efficiencies obtained by the direct deposit of a eugenol drop on the surface of Cu with and without polishing were 35 and 67%, respectively, which were higher than those presented by the coatings prepared using the plasma assisted anchoring technique. However, the results of adding 100 ppm of eugenol to the corrosive medium (0.1 M HCl) showed an efficiency of **79%**. This effect was attributed to the fact that eugenol was adsorbed much better on the metallic surface when it is in solution in comparison with a direct drop of eugenol on the copper surface, which presented the formation of large islands without eugenol on the metallic surface, this contributed to an increase in the rate of corrosion. In general, the results indicated that eugenol has properties as a corrosion inhibitor because it produces a barrier that prevents the attack of the acid medium (0.1 M HCl) on the metal surface. However, the results show that the best performance is achieved by dissolving the eugenol in the medium.